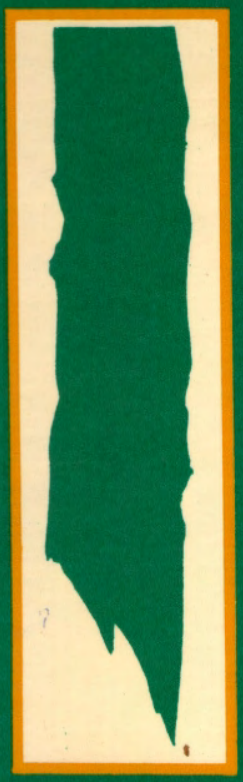
collection de sciences physiques



René SUARDET

THERMODYNAMIQUE

J.b. baillière

lavoisier TEC & DOC

THERMODYNAMIQUE

COLLECTION DE SCIENCES PHYSIQUES

Format 16 × 24

CHIMIE GÉNÉRALE (Mathématiques Supérieures toutes Spéciales et classes préparatoires aux Ecoles Nationales Vétérinaires), par René Didier, professeur au Lycée Thiers à Marseille.

CHIMIE DESCRIPTIVE (Spéciales M, M'), par Jean Darriné, professeur au Lycée Montaigne à Bordeaux.

CHIMIE DESCRIPTIVE (Spéciales P, P'), par Jean Darriné.

OPTIQUE (Toutes Mathématiques Spéciales M, M', P, P'), par René Suardet, professeur au Lycée Louis-le-Grand à Paris.

THERMODYNAMIQUE (Mathématiques Supérieures et toutes Spéciales M, M', P, P'), par René Suardet.

DYNAMIQUE (Mathématiques Supérieures et toutes Spéciales M, M' et P, P'), par Hubert Gié, inspecteur général de l'Education nationale.

ÉLECTROSTATIQUE ÉLECTROCINÉTIQUE (Mathématiques Supérieures), par Jean-Pierre Sarmant, professeur au Lycée Louis-le-Grand à Paris.

ÉLECTROMAGNÉTISME (Spéciales M, M', P, P'), par Hubert Gié et Jean-Pierre Sarmant, en deux volumes.

EXERCICES DE CHIMIE GÉNÉRALE (Mathématiques Supérieures, toutes Mathématiques Spéciales et classes préparatoires aux Ecoles Nationales Vétérinaires), par René Didier.

EXERCICES ET PROBLÈMES DE MÉCANIQUE (Mathématiques Supérieures et toutes Spéciales M, M' P, P'), par Jean-Pierre Sarmant.

Placée sous la Direction de Maurice RAVAILLE,
Inspecteur général de l'Éducation nationale

COLLECTION DE SCIENCES PHYSIQUES
dirigée par Maurice RAVAILLE

CLASSES PREPARATOIRES
AUX GRANDES ECOLES SCIENTIFIQUES
PREMIER CYCLE UNIVERSITAIRE

THERMODYNAMIQUE

par

René SUARDET

Professeur au Lycée Louis-le-Grand

J.b. baillière

TECHNIQUE &
DOCUMENTATION

LAVOISIER
11, rue Lavoisier, 75008 PARIS

PRINCIPALES NOTATIONS EMPLOYÉES DANS CET OUVRAGE

Les références indiquent les paragraphes où sont définies les grandeurs proprement thermodynamiques. Lorsqu'il n'y a pas d'ambiguïté possible, ces notations sont employées dans le texte sans rappel de leur signification.

- A Fonction de Gouy (**IX.7**)
- C_p Capacité calorifique isobare (**V.5**)
- C_V Capacité calorifique isochore (**V.5**)
- F Énergie libre (**IX.1**)
- G Enthalpie libre (**IX.4**)
- H Enthalpie (**V.2**)
- K Énergie cinétique macroscopique (**III.4**)
- L Chaleur latente massique de changement d'état (**V.5**)
- M Masse molaire
- Q Quantité de chaleur (**III.5**)
- R Constante molaire des gaz parfaits (**VI.1**)
- S Entropie (**VIII.3**)
- T Température absolue (**IV.6**) et thermodynamique (**VIII.4**)
- U Énergie interne (**III.4**)
- V Volume
- W Travail mécanique (**III.5**)
- c_p Chaleur massique isobare (**V.5**)
- c_V Chaleur massique isochore (**V.5**)
- h Coefficient calorimétrique (**X.8**)
- k Constante de Boltzmann (**VI.1**)
- l Coefficient calorimétrique (**X.8**)
- m Masse
- p Pression (**I.2**)
- t Température Celsius (**IV.7**)
- u Volume massique
- α Coefficient de dilatation isobare (**X.6**)
- β Coefficient de compression isochore (**X.6**)
- γ Rapport des chaleurs massiques isobare et isochore (**VI.11**)
- η Rendement thermique (**VIII.11**)
- μ Potentiel chimique (**IX.9**) et (**XI.1**)
- ρ Masse volumique (**II.2**)
- τ Temps
- χ_T Coefficient de compressibilité isotherme (**X.6**)
- $\mathcal{N}$ Nombre d'Avogadro
- $\mathcal{C}$ Travail non compensé (**VIII.6**)

© **Technique et Documentation (Lavoisier), 1982**

11, rue Lavoisier - F 75384 Paris Cedex 08

ISBN 2-85206-163-5 Collection

ISBN 2-85206-167-8 Thermodynamique

La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants-droit ou ayants-cause, est illicite » (alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code Pénal.

AVERTISSEMENT

Ce nouvel ouvrage de Thermodynamique est conforme au programme des classes de Mathématiques Supérieures et de Mathématiques Spéciales. Il constitue un traité cohérent de Thermodynamique macroscopique et est utilisable par tous les étudiants du niveau du premier cycle des Facultés. Il comporte l'étude des propriétés qui sont à la base de la Thermodynamique et ses applications aux systèmes les plus simples : gaz parfaits, fluides, équilibres physiques. Nous nous sommes efforcés d'introduire les notions qui permettront à l'étudiant d'aborder ensuite des ouvrages plus approfondis ou de traiter des problèmes de Thermodynamique rencontrés dans d'autres parties de la Physique (élasticité, électrostatique, magnétisme). De tels exemples d'application sont d'ailleurs proposés en exercices.

Il ne nous a pas paru possible d'aborder réellement la Thermodynamique statistique. D'une part parce qu'elle est en dehors du programme des deux classes, d'autre part parce que son étude rigoureuse fait appel à des résultats de Mécanique quantique qui n'ont généralement pas encore étudiés à ce niveau. Un exposé plus classique permet, en outre, d'utiliser les connaissances acquises dans l'enseignement secondaire et de rattacher plus directement à l'expérience courante de nombreuses grandeurs thermodynamiques, par exemple la température.

Le plan de l'ouvrage a été choisi dans le but de faire un exposé déductif, en rattachant en particulier la Thermodynamique à la Mécanique, mais aussi pour des raisons didactiques. C'est pourquoi l'étude des gaz parfaits précède celle du Second Principe. L'étudiant dispose immédiatement d'un domaine qu'il peut en grande partie étudier sans avoir besoin de celui-ci; il a le temps de se familiariser avec les notations et les raisonnements de la Thermodynamique. De même l'application du Second Principe aux fluides permet un approfondissement des connaissances avant d'aborder son application aux équilibres physiques à plusieurs phases. Certaines parties, imprimées en plus petits caractères, ne font pas explicitement partie des programmes de Mathématiques Supérieures et de Mathématiques Spéciales : nous les avons incluses pour leur intérêt particulier, soit expérimental (calorimétrie), soit théorique (chaleurs massiques, interprétation statistique du Second Principe).

Des exercices nombreux (plus de cent cinquante) permettent à l'étudiant de vérifier et d'appliquer ses connaissances. Les chapitres généraux n'en comportent souvent pas; les chapitres qui les suivent en étant des applications, nous avons renvoyé à la fin de ces derniers les exercices correspondants. Nous avons jugé utile de donner à la fin de l'ouvrage les réponses aux exercices proposés (mais non leurs solutions). Cette partie est précédée d'indications succinctes sur les méthodes de résolution des problèmes de Thermodynamique.

La Thermodynamique est une des branches les plus spécifiques de la Physique. Un étudiant qui en a bien compris l'esprit et les méthodes ne peut que réussir dans ses autres parties. Nous espérons que cet ouvrage l'aidera à y parvenir.

R. SUARDET.

SOMMAIRE

Principales notations employées dans cet ouvrage 4
Avertissement 5
Extraits des programmes officiels 9

CHAPITRE PREMIER. — **Pression dans les fluides** 11

CHAPITRE II. — **Travail et énergie en Mécanique** 23

CHAPITRE III. — **Premier Principe de la Thermodynamique** 29

CHAPITRE IV. — **Température** 41
Exercices 47

CHAPITRE V. — **Systèmes soumis à des forces de pression. Calorimétrie**

A. — *Systèmes soumis à des forces de pression* 49
B. — *Calorimétrie* 55
Exercices 61

CHAPITRE VI. — **Gaz parfaits**

A. — *Propriétés thermoélastiques* 67
B. — *Propriétés énergétiques* 70
Exercices 80

CHAPITRE VII. — **Théorie cinétique des fluides. Chaleurs massiques**

A. — *Théorie cinétique des fluides* 87
B. — *Énergie interne et chaleurs massiques des gaz parfaits* 96
C. — *Chaleurs massiques des solides et des liquides* 102
Exercices 107

CHAPITRE VIII. — **Second Principe de la Thermodynamique** 111
Exercices 129

CHAPITRE IX. — **Énergie libre. Enthalpie libre** 137

CHAPITRE X. — **Étude thermodynamique des fluides**

A. — *Propriétés thermoélastiques* 145
B. — *Propriétés énergétiques* 149
Exercices 153

CHAPITRE XI. — **Équilibres du corps pur**

A. — *Propriétés générales* 165
B. — *Étude particulière de l'équilibre liquide-vapeur* 173
Exercices 185

CHAPITRE XII. — **Équilibres physiques des mélanges binaires**

A. — *Équilibre liquide-vapeur* 193
B. — *Équilibre solide-liquide* 205
Exercices 210

CHAPITRE XIII. — **Méthode de résolution des problèmes. Réponses aux exercices.**

A. — *Résolution des problèmes* 212
B. — *Réponses aux exercices* 215

EXTRAIT DES PROGRAMMES DES CLASSES DE MATHÉMATIQUES SUPÉRIEURES ET MATHÉMATIQUES SPÉCIALES (1981)

THERMODYNAMIQUE

MATHÉMATIQUES SUPÉRIEURES

PROGRAMME	COMMENTAIRES
— Pression dans un fluide. Équation fondamentale de la statique des fluides. Formule du nivellement barométrique.	— On supposera le fluide en équilibre mécanique et à température uniforme. Le programme est strictement limitatif et tout autre développement ne pourra être supposé connu des élèves.
— Interprétation microscopique de la pression et de la température du gaz parfait.	— On pourra donner une interprétation microscopique qualitative de la pression dans un gaz réel et dans un liquide, en distinguant la contribution cinétique et celle due aux actions intermoléculaires.
— Équation d'état d'un fluide. Coefficients thermoélastiques.	
— Énergie interne. Premier principe de la thermodynamique. Bilans d'énergie : travail et chaleur. Enthalpie. Application du premier principe à la thermochimie.	— On donnera l'interprétation microscopique de l'énergie interne comme étant la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle d'interaction des particules constituant un système globalement au repos.
— Évaluation des quantités de chaleur.	— Sans aller jusqu'à la métrologie, on montrera l'intérêt pratique des mesures calorimétriques, tout en les rattachant à leurs fondements théoriques.
— Entropie. Second principe de la thermodynamique. Bilans entropiques.	— On fera ressortir que l'entropie et la température forment un couple de variables conjuguées. L'interprétation statistique de l'entropie n'est pas au programme.
— Énergie libre; enthalpie libre.	
— Exemples simples de phénomènes irréversibles.	— On habituera les élèves, à propos de ces exemples, à effectuer des bilans d'énergie et des bilans d'entropie. La notion d'équilibre local et celle de bilan local d'énergie ou d'entropie sont hors programme.
— Facteur de Boltzmann.	— Le contexte dans lequel est introduit et sera utilisé le facteur de Boltzmann est celui de la probabilité d'occupation d'un état pour un constituant microscopique d'un système à température fixée, les constituants du système étant supposés indépendants et discernables. On pourra introduire ce facteur à partir de l'équation du nivellement

	barométrique. La fonction de distribution des vitesses d'un gaz en équilibre thermique est hors programme et sa connaissance ne peut, en aucun cas, être exigée des élèves.
— Le corps pur. Coefficients calorimétriques et relations entre ces coefficients. Équilibre d'un corps pur sous plusieurs phases. Changements de phase : relation de Clapeyron.	
— Lecture des diagrammes d'équilibre liquide-vapeur pour un mélange binaire. Lecture des diagrammes d'équilibre solide-liquide concernant les deux seuls cas suivants : miscibilité totale à l'état solide, immiscibilité totale (point d'eutexie).	

MATHÉMATIQUES SPÉCIALES M, M', P, P'

— Problèmes et exercices de révision portant sur le programme correspondant de première année.	Cette partie du programme devra être traitée en début d'année en raison de ses applications au cours de chimie.
— Définition du mélange idéal. Mélanges de gaz parfaits; potentiel chimique des divers constituants pour un mélange idéal de gaz parfaits. État standard.	

CHAPITRE PREMIER

PRESSION DANS LES FLUIDES

I.1 Milieux continus

Un milieu continu est un milieu dont les propriétés physiques (masse volumique, température, indice de réfraction, ...) varient continûment d'un point à un autre.

Les milieux matériels ne sont pas rigoureusement des milieux continus. Si on les découpe assez finement on atteint les dimensions des molécules et la continuité des propriétés disparaît. Nous conviendrons donc de ne considérer que des découpages dont les éléments comporteront toujours un très grand nombre de molécules ou autres particules microscopiques pour que les discontinuités qui leur sont liées n'apparaissent pas et qu'on puisse traiter le milieu matériel comme continu. Un tel découpage reste cependant très fin à notre échelle : un cube d'eau de 0,1 μm de côté (ordre de grandeur des plus petites dimensions accessibles au microscope optique) contient environ 3.10^7 molécules.

I.2 Forces exercées sur les milieux continus. Fluides

Considérons une partie d'un milieu continu, en équilibre mécanique ou non, limitée par une surface tout entière tracée dans le milieu. Ce morceau de matière est soumis à des forces extérieures qu'on peut partager en deux groupes.

D'une part des forces de champ sont exercées sur tous les éléments matériels de la partie considérée : forces de pesanteur (ou plus généralement de gravitation), forces électriques si le milieu est chargé en volume ou se comporte comme tel, forces magnétiques en particulier s'il est le siège de courants électriques, forces d'inertie si le référentiel utilisé n'est pas galiléen. Toutes ces forces sont caractérisées par leur *densité volumique* φ : un élément de volume δV est soumis à une force $\varphi\delta V$ où φ est une fonction du point où se trouve le volume δV.

D'autre part des forces d'action de contact sont exercées, à la surface limitant la partie considérée, par le milieu extérieur. Sur chaque élément de surface s'exerce une force proportionnelle à l'aire δS de l'élément, soit $\psi\delta S$, où ψ est une *densité surfacique* de force. En fait ces forces sont aussi des forces de champ, mais à très court rayon d'action et elles ne mettent en jeu qu'une couche dont l'épaisseur est de quelques molécules, ce qui permet de les assimiler à des forces de surface.

On dit qu'un milieu continu est un *fluide* si, à l'équilibre quel que soit le référentiel et les forces de volume, les forces de surface et donc la densité surfacique de force ψ sont normales à l'élément de surface sur lequel elles s'exercent. Un *fluide parfait* a cette propriété, même s'il est en mouvement.. *Dans la suite de ce chapitre nous ne considérerons que des fluides en équilibre dans le référentiel d'étude.*

Si $\boldsymbol{n}$ désigne le vecteur unitaire de la normale à l'élément de surface d'aire δS orienté, comme il est d'usage, vers l'extérieur du volume considéré, la force de surface agissant sur cet élément est donc de la forme $-p\boldsymbol{n}\delta S$: p s'appelle la *pression* exercée sur la surface δS.

Dans la plupart des cas la force est dirigée vers la matière qui la subit et la pression est positive; les deux parties en contact se repoussent en quelque sorte

l'une l'autre et les forces de pression s'opposent à la pénétration. Mais on peut aussi rencontrer des pressions négatives; les forces de pression sont alors dirigées vers l'extérieur des parties de matière qui les subissent et empêchent leur séparation. Les pressions négatives n'existent, en ce qui concerne les fluides, que dans des états métastables (**III.8**) qui peuvent être facilement détruits par une intervention extérieure telle qu'un choc. Un exemple d'obtention de pressions négatives est donné au paragraphe (**VII.10**).

I.3 Pression en un point d'un fluide

On pourrait *a priori* penser qu'en un point d'un fluide la pression dépend de l'orientation de la surface qui la subit. Nous allons montrer qu'il n'en est rien, ce qui justifie l'expression : pression en un point d'un fluide.

Soit O un point du fluide, $Oxyz$ un trièdre trirectangle quelconque attaché au point O, A, B, C trois points respectivement sur les parties positives des trois axes, OA, OB, OC étant pris infiniment petits de même ordre. Le tétraèdre OABC a ainsi des faces dont les aires sont des infiniment petits du second ordre par rapport à OA, OB et OC et un volume infiniment petit du troisième ordre.

Écrivons l'équilibre du fluide contenu dans ce tétraèdre. Soit $\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{k}$ les vecteurs unitaires des trois axes (donc normaux aux faces passant par O et orientés vers l'intérieur du tétraèdre), $\boldsymbol{n}$ le vecteur unitaire de la normale au plan ABC, orienté vers l'extérieur du tétraèdre, dont les coordonnées α, β, γ sont les cosinus des angles de cette normale avec les axes, p_x, p_y, p_z, p ces pressions en O pour les directions de plan yOz, zOx, xOy et ABC. A des infiniment petits du premier ordre près ces pressions peuvent être considérées comme des pressions uniformes agissant sur les faces respectives du tétraèdre; on néglige ainsi des infiniment petits du troisième ordre dans le calcul des forces exercées sur ces faces d'aires respectives δS_x, δS_y, δS_z, δS. Les forces de volume sont aussi du troisième ordre, donc négligeables dans la même approximation.

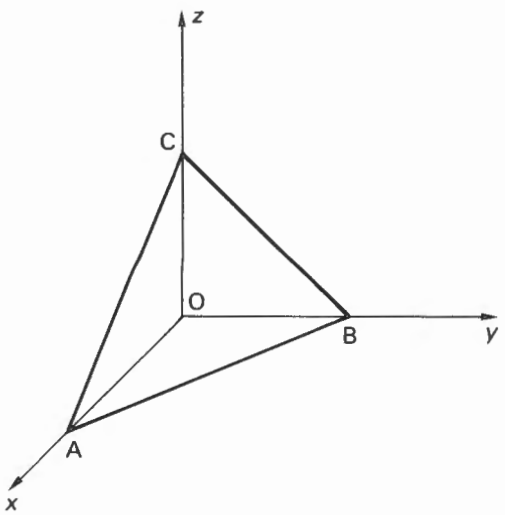


FIG. I.1. — *Pression en un point d'un fluide.*

L'équation d'équilibre exprimant que la somme des forces est nulle est donc

$$-p\boldsymbol{n}\delta S + p_x\boldsymbol{i}\delta S_x + p_y\boldsymbol{j}\delta S_y + p_z\boldsymbol{k}\delta S_z = \boldsymbol{0}.$$

Multiplions scalairement par $\boldsymbol{i}$ pour projeter sur Ox

$$-p\alpha\delta S + p_x\delta S_x = 0.$$

Or $\alpha\delta S$ est justement l'aire δS_x de la projection OBC du triangle ABC sur le plan yOz, de telle sorte que

$$p = p_x.$$

On montrerait de même que

$$p = p_x = p_y = p_z.$$

La direction du plan ABC étant quelconque, la pression a même valeur quelle que soit la direction d'un plan passant par O.

Remarques

1) Ce résultat reste valable pour un fluide parfait en mouvement. La masse du fluide contenu dans le tétraèdre qui multiplie l'accélération dans l'expression de la loi fondamentale de la dynamique est aussi un infiniment petit du troisième ordre, donc négligeable.

2) Lorsqu'un fluide est enfermé dans un récipient il exerce sur les parois des forces opposées à celles qu'il subit donc pratiquement toujours dirigées vers la paroi, perpendiculairement à celle-ci, et pour une surface élémentaire égale au produit de la pression par l'aire de la surface. Ce résultat peut être utilisé pour la mesure des pressions.

I.4 Unités de pression

La dimension de la pression est celle d'une force sur une surface. Dans le système international (S. I.) l'unité est le *pascal* (Pa), pression correspondant à une force de un newton perpendiculaire à une surface de un mètre carré.

Cette unité est souvent trop faible pour les usages courants. On peut alors utiliser le *bar* qui vaut 10^5 pascals. L'intérêt de cette unité est qu'elle est voisine de la pression atmosphérique au niveau de la mer.

Nous définirons d'autres unités de pression au paragraphe **I.7**.

I.5 Varaition de la pression au sein d'un fluide

Nous donnerons deux démonstrations du résultat. La première est relativement élémentaire; la seconde fait appel au théorème d'Ostrogradski.

Première démonstration.

Considérons un volume de fluide ayant la forme d'un cylindre élémentaire dont les génératrices sont parallèles à l'axe de coordonnées Ox limité par deux sections droites de même aire δS et d'abscisses respectives x et $x + dx (dx > 0)$. Les dimensions transversales du cylindre sont des infiniment petits par rapport à l'infiniment petit dx, de telle sorte qu'on pourra considérer comme uniformes les pressions respectives sur chaque base. Ce seront alors des fonctions de la coordonnée x, les autres coordonnées ayant toujours même valeur. En dehors des

forces de pression le cylindre est soumis à une force de volume de densité volumique φ, de coordonnée φ_x suivant Ox. On vérifiera qu'en négligeant des infiniment petits d'ordre supérieur à ceux que l'on conserve, on peut considérer φ_x comme uniforme et prendre sa valeur en x.

Exprimons l'équilibre du cylindre en projetant la somme des forces sur Ox. Les forces de pression sur la paroi latérale ayant une projection nulle, il reste

$$p(x)\delta S - p(x + dx)\delta S + \varphi_x \delta S dx = 0.$$

Or, à des infiniment petits d'ordre supérieur près

$$p(x + dx) - p(x) = \frac{\partial p}{\partial x} dx,$$

la dérivée partielle rappelant que les autres coordonnées ont une valeur constante.

Il vient alors immédiatement :

$$\varphi_x = \frac{\partial p}{\partial x}.$$

On montrerait de même :

$$\varphi_y = \frac{\partial p}{\partial y}, \quad \varphi_z = \frac{\partial p}{\partial z}.$$

Ces relations définissent φ comme le gradient de la fonction $p(x, y, z)$:

$$\varphi = grad\ p.$$

Seconde démonstration.

Écrivons que pour un volume fini V de fluide, limité par la surface S, la somme des forces de surface et de volume est nulle à l'équilibre :

$$\iint_S - p\boldsymbol{n}\ dS + \iiint_V \varphi\ dV = \mathbf{0}.$$

Multiplions les deux intégrales par un vecteur arbitraire $\mathbf{A}$ indépendant des coordonnées :

$$-\iint_S p\mathbf{A}.\boldsymbol{n}\ dS + \iiint_V \varphi.\mathbf{A}\ dV = 0.$$

La première intégrale est le flux du vecteur $p\mathbf{A}$ à travers S. Par la relation d'Ostrogradski, elle se transforme en intégrale de volume sur V :

$$\iint_S p\mathbf{A}.\boldsymbol{n}\ dS = \iiint_V div\,(p.\mathbf{A})\,dV.$$

En regroupant les deux intégrales :

$$\iiint_V [\varphi.\mathbf{A} - div\,(p\mathbf{A})]dV = 0.$$

Cette intégrale étant nulle quel que soit V :

$$\varphi.\mathbf{A} - div\,(p\mathbf{A}) = 0.$$

Soit, puisque $\mathbf{A}$ est indépendant des coordonnées :

$$\varphi.\mathbf{A} - \mathbf{A}\ grad\ p = 0.$$

La relation est vérifiée quel que soit **A**. Donc

$$\varphi = grad\ p.$$

Conséquences.

1) La variation élémentaire de pression quand on passe du point M(x, y, z) au point voisin M'($x + dx$, $y + dy$, $z + dz$) est (en posant $\mathbf{MM'} = d\mathbf{M}$)

$$dp = \frac{\partial p}{\partial x}\,dx + \frac{\partial p}{\partial y}\,dy + \frac{\partial p}{\partial z}\,dz = \varphi \,.\, \mathbf{MM'} = \varphi \,.\, d\mathbf{M}.$$

C'est, en fait, la définition même du gradiant.

2) Les surfaces d'égale pression sont, en tout point, orthogonales au vecteur φ. En effet si $dp = 0$, $\varphi \,.\, \mathbf{MM'} = 0$ expriment que M et M' de même pression appartient à une même surface orthogonale à φ.

I.6 Cas où les forces de volume sont des forces de pesanteur

● Nous nous placerons dans un domaine pas trop étendu, de sorte que le champ de pesanteur y soit uniforme d'intensité g. La densité volumique de force est alors (ρ désignant la masse volumique)

$$\varphi = \rho g.$$

En choisissant l'axe Oz vertical ascendant g a pour coordonnées $(0, 0, -g)$; p n'est alors fonction que de z et entre deux points d'altitude différent de dz la différence de pression est

$$dp = -\rho g\ dz.$$

Les surfaces d'égale pression sont des plans horizontaux.

● Si on admet que la traversée de la surface de séparation de deux fluides ne s'accompagne d'aucune discontinuité de pression et les fluides ont des masses volumiques différentes, la surface de séparation ne peut être que plane et horizontale. Sinon la différence de pression entre deux points voisins appartenant à cette surface serait différente selon qu'on la calcule dans un fluide ou dans l'autre.

En particulier la surface libre d'un liquide (surface de séparation avec une atmosphère gazeuse) est plane et horizontale. Dans le cas de vases communicants les surfaces libres sont toutes dans le même plan horizontal.

L'hypothèse de non discontinuité faite ci-dessus n'est vérifiée que si la courbure de la surface de séparation est très grande (en toute rigueur si la surface est plane). Sinon entrent en jeu des forces supplémentaires agissant à la surface de séparation : ce sont les *forces de capillarité*. Elles se manifestent essentiellement au voisinage des parois et expliquent la différence des niveaux d'un liquide entre un vase large et un tube capillaire (c'est-à-dire de petit diamètre intérieur) qui y est plongé (cet effet donne son nom au phénomène). Elles expliquent aussi que la surface libre s'incurve au voisinage d'une paroi de verre soit vers le haut (cas de l'eau), soit vers le bas (cas du mercure). Elles jouent aussi un rôle important dans la forme de la surface de séparation quand les deux fluides ont des masses volumiques voisines ou quand l'un est en couche mince (cas des bulles de savon). Dans la suite nous négligerons les phénomènes de capillarité.

I.7 Différence de pression entre deux points d'un liquide pesant

● La masse volumique d'un liquide dépend peu de la température (variation relative de l'ordre de 10^{-3} par degré) et très peu de la pression (variation relative de l'ordre de 10^{-5} par bar). Dans le cas d'un liquide isotherme la masse volumique peut être considérée comme uniforme dans tout le volume.

La différence de pression entre deux points A et B est donc proportionnelle à la différence verticale de niveau h entre ces deux points, le plus bas ayant la pression la plus élevée :

$$p_B - p_A = h\rho g.$$

● Cette expression permet d'introduire de nouvelles unités de pression. La plus utilisée est définie à partir du mercure. Le *mètre de mercure* est la différence de pression entre deux points d'un même bain de mercure à 0 °C distants verticalement de un mètre en un lieu où l'intensité de la pesanteur vaut 9,806 65 ms^{-2} (valeur de référence égale à la moyenne de g à la latitude 45°). La masse volumique du mercure à 0 °C étant $1{,}359\,508 . 10^4$ kgm^{-3}, le mètre de mercure vaut

$$1 . 1{,}359\,508 . 10^4 . 9{,}806\,65 = 1{,}333\,22 . 10^5 \text{ Pa}.$$

L'*atmosphère normale* (sensiblement égale à la pression atmosphérique au niveau de la mer) vaut 0,76 mètre de mercure, soit

$$1{,}333\,22 . 10^5 . 0{,}76 = 1{,}013\,25 . 10^5 \text{ Pa} = 1{,}013\,25 \text{ bars}.$$

● En conséquence, si on augmente la pression en un point d'un liquide, elle augmente de la même quantité en tous les points *(Théorème de Pascal).* Ce résultat est utilisé dans de nombreuses commandes hydrauliques (ascenseurs, freins).

● On peut utiliser les liquides pour la mesure des pressions des gaz. Deux types de manomètres à liquide sont représentés sur la figure I.2. D'autres sont étudiés en exercices.

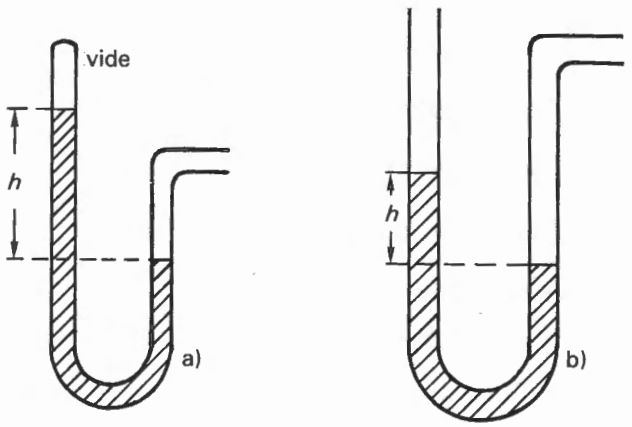


FIG. I.2. — *Manomètres à liquide.*

a) *Manimètre barométrique :* la différence de niveau h mesure, en hauteur de liquide (généralement du mercure), la pression du gaz dans la branche de droite. Un *baromètre* à mercure est un manomètre de même type servant à la mesure de la pression atmosphérique.

b) *Manomètre à air libre :* la différence de niveau h mesure en hauteur de liquide, la différence de pression entre le gaz dans la branche de droite et l'atmosphère dans laquelle est ouverte la branche de gauche.

I.8 Différence de pression entre deux points d'un gaz pesant

La masse volumique des gaz est faible, mais elle dépend sensiblement de la température et de la pression.

Si la dénivellation verticale entre deux points est faible, on pourra en général les considérer d'égale pression. Ce sera par exemple le cas dans un récipient ou dans une pièce.

Si la dénivellation n'est pas trop grande, on pourra négliger la variation de masse volumique et utiliser la même formule que pour les liquides. Ainsi au voisinage du sol à 20 °C, la masse volumique de l'air est d'environ 1,2 kgm^{-3}. La différence de pression entre deux points distants verticalement de 100 m est donc

$$100 \,.\, 1{,}2 \,.\, 9{,}8 \simeq 1\,200 \text{ Pa} \simeq 1{,}2 \,.\, 10^{-2} \text{ atm.}$$

Si la dénivellation est grande il faut tenir compte de la variation de masse volumique et connaître la loi de variation de la température et les propriétés du gaz.

I.9 Équilibre d'une atmosphère isotherme

Nous étudierons ici la variation de pression avec l'altitude d'une atmosphère isotherme en assimilant le gaz à un gaz parfait dont l'équation d'état reliant la pression p, le volume V et la température T est

$$pV = \frac{m}{M} RT$$

où m est la masse du gaz, M sa masse molaire et R la constante molaire des gaz parfaits (**VI.**1) :

$$R = 8{,}31448 \text{ J} \,.\, \text{mol}^{-1} \,.\, \text{K}^{-1}.$$

La masse volumique du gaz est donc proportionnelle à sa pression :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{M}{RT} p.$$

Entre deux points d'altitudes z et $z + dz$, la variation de pression est

$$dp = -\rho g \, dz = -\frac{Mg}{RT} p \, dz,$$

soit

$$\frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dz,$$

p_0 étant la pression à l'altitude $z = 0$:

$$\text{Log} \frac{p}{p_0} = -\frac{Mg}{RT} z$$

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{Mg}{RT} z\right).$$

On peut par exemple chercher l'altitude h où la pression est $\frac{p_0}{2}$. Elle est telle que

$$\exp\left(-\frac{Mg}{RT} h\right) = \frac{1}{2},$$

$$h = \frac{RT}{Mg} \text{Log } 2.$$

Pour de l'air à T = 293 K (20 °C), on trouverait en prenant $g = 9{,}8\ \text{ms}^{-2}$ et $M = 29 . 10^{-3}\ \text{kg}$

$$h = \frac{8{,}315 . 293}{29 . 10^{-3} . 9{,}8} . 0{,}69 \simeq 5\,900\ \text{m}.$$

En fait l'atmosphère terrestre n'est pas isotherme au voisinage du sol, la température décroît quand on s'élève et la masse volumique diminue plus vite que pour une atmosphère isotherme. L'altitude où la pression est de 0,5 atmosphère est inférieure à 5 900 m.

I.10 Loi de distribution de Boltzmann

L'exposant $\frac{Mgz}{RT}$ de l'exponentielle précédente peut aussi s'écrire, en divisant les deux termes du rapport par le nombre d'Avogadro et en introduisant la masse m_0 d'une molécule et la constante de Boltzmann k : $\frac{m_0 gz}{kT}$. Le numérateur $m_0 gz$ est l'énergie potentielle E d'une molécule dans le champ de pesanteur. La pression à l'altitude z est donc aussi

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right).$$

D'autre part la densité volumique de molécules, c'est-à-dire le nombre de molécules par unité de volume, est, à température fixée, proportionnelle à la pression. Si N_0 est sa valeur à l'altitude $z = 0$, cette densité à une altitude z quelconque est donc

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \qquad (1)$$

Ce résultat est un cas particulier d'une loi plus générale dite *loi de distribution de Boltzmann*. Elle s'applique à un système formé de particules sans interaction entre elles (ou en interaction très faible), comme c'est le cas pour les molécules d'un gaz parfait, placées dans un champ de forces extérieures où l'énergie d'une particule est la somme d'une énergie d'origine interne (somme de l'énergie potentielle des forces intérieures et de l'énergie cinétique) et de l'énergie E due à l'action du champ, fonction des coordonnées du centre de masse de la particule. La densité volumique de particules dépend des coordonnées d'espace suivant la relation (1) précédente.

EXERCICES

I.1. — On considère un milieu continu quelconque. Pour un tel milieu la densité surfacique de force $\boldsymbol{\psi}$ exercée sur une surface dont l'orientation est définie par le vecteur unitaire normal $\boldsymbol{n}$ est de la forme :

$$\boldsymbol{\psi} = \mathbf{T}(\boldsymbol{n})$$

où $\mathbf{T}$ est un opérateur linéaire appelé *tenseur des contraintes.*

1) Par une démonstration analogue à celle du paragraphe I.3, montrer qu'en un point donné d'un milieu continu $\mathbf{T}$ ne dépend pas de l'orientation de la surface.

2) En généralisant une des méthodes du paragraphe **I.5**, montrer qu'à l'équilibre

$$\frac{\partial T_{11}}{\partial x} + \frac{\partial T_{12}}{\partial y} + \frac{\partial T_{13}}{\partial z} = -\varphi_x$$

ainsi que deux relations analogues relatives à φ_y et φ_z, T_{ij} étant le terme général de la matrice représentant **T**.

3) En écrivant, toujours à l'équilibre, la nullité du moment des forces appliquées à un morceau de milieu continu, montrer que la matrice représentant **T** est symétrique.

4) Comment sont modifiés les résultats précédents lorsque le milieu n'est pas en équilibre?

I.2. — Manomètre à deux liquides

Il est représenté sur la figure I.3. Le tube en U de section s est prolongé par deux tubes de section S ($>s$). Le liquide de masse volumique ρ_1 est superposé au liquide de masse volumique ρ_2.

1) La pression p étant la même à la surface libre des deux liquides, établir une relation entre h_1 et h_2.

2) On fait varier de Δp la pression à la surface du liquide 1. Calculer le déplacement de la surface de séparation des deux liquides.

Calculer le déplacement pour $\Delta p = 10$ Pa. Si on peut apprécier un déplacement de 1 mm, quelle est la sensibilité du manomètre?

A. N. $\rho_1 = 998$ kgm^{-3} (eau), $\rho_2 = 1\,022$ kgm^{-3} (aniline), $s = 1$ cm^2, $S = 100$ cm^2.

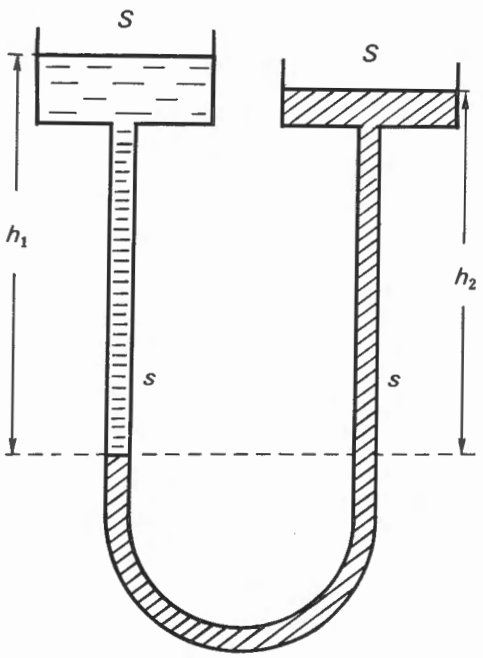


FIG. I.3. — *Manomètre à deux liquides.*

I.3. — Manomètre à double piston

Il est représenté sur la figure I.4. Les sections des deux tubes où s'engage le double piston sont s et S; le tube de droite a la section s'. Le double piston a la masse M, le liquide une masse volumique ρ.

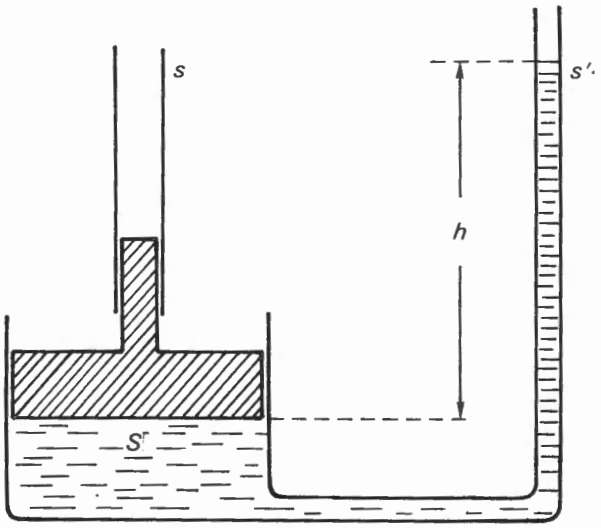


FIG. I.4. — *Manomètre à double piston.*

1) La pression p étant la même (pression extérieure) dans les tubes de sections s et s', calculer la dénivellation h.

2) On exerce la pression $p + \Delta p$ dans le tube de section s. De combien monte le liquide dans le tube de droite?

A. N. $s = 1\ \text{cm}^2$, $S = 100\ \text{cm}^2$, $s' = 1\ \text{cm}^2$, $\rho = 13\,600\ \text{kgm}^{-3}$ (mercure); le liquide monte de 10 m dans le tube de droite; calculer Δp.

I.4. — Dans une atmosphère pesante la masse volumique d'un gaz parfait varie avec la pression suivant la loi

$$\frac{p}{\rho^{\alpha}} = \text{C}^{\text{te}} \ (\alpha \text{ constante supérieure à 1}).$$

1) Établir la loi de variation de la pression avec l'altitude. Montrer que l'atmosphère a une hauteur finie qu'on exprimera en fonction de p_0, ρ_0 (valeurs à l'altitude zéro), α et g.

2) Comment varie la température avec l'altitude? Quelle est sa valeur à l'altitude supérieure?

A. N. $p_0 = 1$ atm, $\rho_0 = 1{,}3\ \text{kgm}^{-3}$, $\alpha = 1{,}4$. Calculer la hauteur de l'atmosphère.

I.5. — Un demi-cylindre de révolution homogène de masse volumique ρ a pour rayon R et pour hauteur h. Il est limité par un plan passant par son axe horizontal 0 autour duquel il est mobile sans frottements (fig. I.5). Il est partiellement immergé dans un liquide de masse volumique 2ρ.

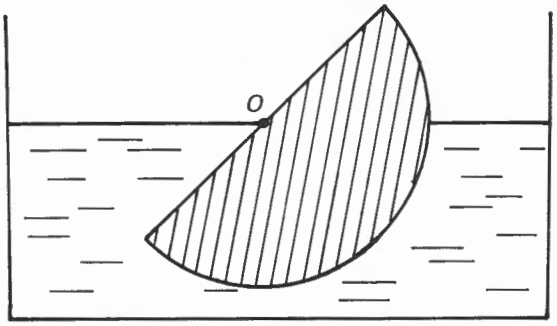


FIG. I.5.

1) Montrer que le cylindre est en équilibre si le plan de la surface libre du liquide contient l'axe du cylindre (on néglige la masse volumique de l'atmosphère).

2) Que se passe-t-il si on enlève du liquide dans le récipient qui le contient?

CHAPITRE II

TRAVAIL ET ÉNERGIE EN MÉCANIQUE

II.1 Travail d'une force

Les interactions entre systèmes matériels sont représentables, en Mécanique newtonienne, par des vecteurs indépendants du référentiel : les forces. Chaque force est appliquée à un élément de matière qu'on peut assimiler à un point matériel.

Soit $\mathbf{F}$ une force appliquée au point matériel M. Par *définition*, le *travail* de cette force pendant l'intervalle de temps $d\tau$ où M se déplace à la vitesse $\boldsymbol{v}$ est le produit scalaire

$$\delta W = \mathbf{F} \cdot \boldsymbol{v}\, d\tau.$$

Le travail de la force $\mathbf{F}$ entre deux instants τ_1 et τ_2 est l'intégrale

$$W = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \mathbf{F} \cdot \boldsymbol{v}\, d\tau.$$

Cette définition reste valable si la force $\mathbf{F}$ est appliquée à chaque instant à des points matériels différents. Il en est souvent ainsi pour les forces de contact.

On remarquera que le travail de la force de contact exercée par un solide fixe sur un solide mobile est nulle :

— si $\mathbf{F}$ et $\boldsymbol{v}$ sont deux vecteurs orthogonaux (liaison sans frottement);

— si $\boldsymbol{v} = \mathbf{0}$ (roulement sans glissement).

Dans les autres cas, l'expérience montre que le travail des forces de contact est toujours négatif.

II.2 Travail d'un ensemble de forces appliquées à un solide

Considérons un ensemble de forces appliquées à un même solide. Soit $\mathbf{F}_k$ la force appliquée au point $\mathbf{M}_k$.

On sait que la vitesses des points d'un solide sont les *moments d'un torseur* dont la somme géométrique $\boldsymbol{\Omega}$ est appelée vecteur *rotation instantanée* du solide. A étant un point (non nécessairement matériel) lié au solide, sa vitesse $\boldsymbol{v}_A$ est le moment du torseur en A. La vitesse $\boldsymbol{v}_k$ du point $\mathbf{M}_k$ est le moment du torseur en $\mathbf{M}_k$:

$$\boldsymbol{v}_k = \boldsymbol{v}_A + \boldsymbol{\Omega} \wedge \mathbf{AM}_k.$$

Pendant le temps $d\tau$, le travail de l'ensemble de forces considéré est donc :

$$\delta W = \sum_k \mathbf{F}_k \cdot \boldsymbol{v}_k\, d\tau = \sum_k \left[\mathbf{F}_k \cdot \boldsymbol{v}_A + \mathbf{F}_k\, (\boldsymbol{\Omega} \wedge \mathbf{AM}_k)\right] d\tau$$

$$= \left[\boldsymbol{v}_A \cdot \Sigma \mathbf{F}_k + \boldsymbol{\Omega} \cdot \sum_k (\mathbf{AM}_k \wedge \mathbf{F}_k)\right] d\tau$$

II.4 Travail des forces intérieures à un système déformable. Énergie potentielle

En conséquence du théorème de l'action et de la réaction, les *forces intérieures* à un système quelconque définissent un torseur nul. Leur travail, au cours d'un déplacement ou d'une déformation du système, ne dépend donc pas du référentiel.

On dit qu'un *système déformable possède une énergie potentielle, si le travail des forces intérieures entre deux états ne dépend que des états extrêmes* et non des états intermédiaires. On définit alors l'**énergie potentielle** E_p dans un état E à partir de sa valeur E_{p0} dans un état de référence E_0 par la relation :

$$E_p = E_{p0} - W_{E_0}^{E},$$

où $W_{E_0}^{E}$ est le travail des forces intérieures dans une transformation qui fait passer le système de l'état E_0 à l'état E. Ce travail, une fois choisis l'état E_0 et la valeur de E_{p0} (généralement prise nulle) ne dépend que de l'état E. *L'énergie potentielle est une fonction d'état du système.* D'après la remarque faite au début de ce paragraphe elle est *indépendante du référentiel.*

On montre facilement qu'un changement de l'état de référence modifie la fonction E_p d'une constante additive.

Si le système passe de l'état E_0 à un état E_1 puis à un état E_2, il vient immédiatement :

$$W_{E_0}^{E_2} = W_{E_0}^{E_1} + W_{E_1}^{E_2};$$

soit, l'énergie potentielle étant choisie nulle dans l'état de référence :

$$- E_{p2} = - E_{p1} + W_{E_1}^{E_2},$$

$$W_{E_1}^{E_2} = E_{p1} - E_{p2}.$$

Pour une transformation élémentaire :

$$\delta W = - d E_p.$$

● *Remarque.* — L'énergie potentielle du système formé par la réunion de deux systèmes n'ayant aucun élément matériel commun n'est pas égale à la somme des énergies potentielles des deux systèmes. En effet ces deux dernières ne font intervenir que les forces respectivement intérieures aux deux systèmes, alors que pour le système global interviennent en outre les forces d'interaction des deux systèmes. Ce n'est que dans le cas où le travail de ces dernières forces est nul que l'énergie potentielle du système total est la somme des énergies potentielles des deux systèmes.

II.5 Énergie cinétique. Théorème de Kœnig

Par définition, l'énergie cinétique d'un système matériel par rapport à un référentiel S est la somme

$$E_c = \Sigma \frac{1}{2} m v^2$$

étendue à tous les points matériels de masse m et de vitesse v.

Si on considère un autre référentiel S', on trouve, avec les notations de (II.3) :

$$\boldsymbol{v} = \boldsymbol{v}' + \boldsymbol{v}_e,$$

$$\Sigma \frac{1}{2} m v^2 = \Sigma \frac{1}{2} m v'^2 + \Sigma \frac{1}{2} m v_e^2 + \Sigma\, m\boldsymbol{v}' \cdot \boldsymbol{v}_e,$$

$$E_c = E'_c + E_{ce} + \Sigma\, m\boldsymbol{v}' \cdot \boldsymbol{v}_e.$$

L'énergie cinétique résultante E_c n'est en général pas égale à la somme de l'énergie cinétique relative E_c' et de l'énergie cinétique d'entraînement E_{ce}.

● Ce résultat est vrai dans un cas particulier important, lorsque le référentiel relatif S' est le *référentiel barycentrique* du système. Il est lié au centre de masse (ou centre de gravité) G du système et est en mouvement de translation par rapport à S. On peut, par exemple, le caractériser par un trièdre d'origine G dont les axes sont parallèles à ceux du trièdre qui caractérise S. Toutes les vitesses d'entraînement sont donc égales à celle de G qui est aussi la vitesse $\boldsymbol{v}_G$ de G par rapport à S, puisque G est fixe dans le référentiel barycentrique. On trouve alors :

$$\Sigma \frac{1}{2} m v'^2_e = \frac{1}{2} M v_G^2,$$

M étant la masse totale du système, et

$$\Sigma\, m\boldsymbol{v}' \cdot \boldsymbol{v}_e = \boldsymbol{v}_G \cdot \Sigma\, m\boldsymbol{v}' = \boldsymbol{v}_G \cdot \frac{d}{d\tau}(\Sigma\, m\mathbf{GM});$$

$\Sigma m\mathbf{GM} = \mathbf{0}$ puisque G est centre de masse et par conséquent :

$$\Sigma\, m\boldsymbol{v}' \cdot \boldsymbol{v}_e = 0.$$

Finalement :

$$E_c = E'_c + \frac{1}{2} M v_G^2.$$

THÉORÈME DE KŒNIG. — L'énergie cinétique d'un système est la somme de l'énergie cinétique relative dans le référentiel barycentrique et de l'énergie cinétique qu'aurait toute la masse du système supposée concentrée au centre de masse.

II.6 Théorème de l'énergie cinétique pour un système de solides

La loi fondamentale de la dynamique exprime que, dans un référentiel galiléen, pour tout système matériel, le torseur des forces extérieures est égal au torseur dynamique (ou torseur des quantités d'accélération défini par les vecteurs $m_k \boldsymbol{\Gamma}_k$, produits des masses m_k des divers éléments du système par leurs accélérations $\boldsymbol{\Gamma}_k$).

Considérons un système *formé de solides*. La loi fondamentale peut être appliquée à chaque solide. Les forces qui interviennent sont, les unes intérieures au système total (exercées sur les solides du système par les autres solides), les autres extérieures au système total (exercées par le reste de l'univers). Pour chaque solide, le travail des forces précédentes qui lui sont appliquées est égal au travail des quantités d'accélération, puisque les

torseurs sont égaux (**II.2**). En additionnant ces égalités pour tous les solides du système on obtient :

$$\delta W_i + \delta W_e = \sum_k (m_k \Gamma_k \,.\, v_k)\, d\tau.$$

où δW_i est le travail des forces intérieures précédentes et δW_e celui des forces extérieures; au second membre la sommation doit être étendue à toutes les masses du système. En introduisant l'énergie cinétique E_c, on trouve :

$$\delta W_i + \delta W_e = \sum_k m_k \frac{dv_k}{d\tau} \,.\, v_k \; d\tau = \sum_k d\left(\frac{1}{2} m_k v_k^2\right) = dE_c.$$

Entre deux instants quelconques :

$$W_i + W_e = E_{c2} - E_{c1}.$$

THÉORÈME DE L'ÉNERGIE CINÉTIQUE. — La variation d'énergie cinétique d'un système de solides entre deux instants est égale à la somme des travaux des forces intérieures et extérieures au système.

● Dans le cas où le système possède une énergie potentielle, W_i peut s'exprimer à partir de celle-ci (**II.4**) :

$$W_i = E_{p1} - E_{p2}.$$

Le théorème de l'énergie cinétique s'écrit alors :

$$W_e = (E_{c2} + E_{p2}) - (E_{c1} + E_{p1}).$$

La somme $E_c + E_p$ est appelée énergie mécanique totale du système et le théorème s'énonce : *la variation d'énergie mécanique d'un système de solides entre deux instants est égale au travail des forces extérieures.*

II.7 Cas des systèmes continûment déformables

Un système continûment déformable, tel qu'un fluide, ne peut pas être considéré comme un cas limite d'un système de solides.

Assimilons un gaz à un milieu continu quelles que soient les dimensions des éléments d'un découpage en petites parties. Faisons subir au gaz une compression assez lente pour que les forces interaction entre ces différentes parties restent infiniment voisines de leurs valeurs à l'équilibre. Elles seront donc perpendiculaires à la surface de contact et auront les propriétés de forces de liaison sans frottement. Le *travail total des forces intérieures sera donc nul.*

Si on comprime le gaz sans échange de chaleur — pour éviter à juste titre un échange de travail par ce moyen comme nous le préciserons plus loin (**III.6**) — le travail des forces extérieures est strictement positif.

Si le théorème de l'énergie cinétique s'appliquait sous la forme précédente, le gaz devrait prendre de l'énergie cinétique, ce que l'on ne constate pas.

En Mécanique des milieux continus on se tire de cette difficulté en convenant, dans l'application du théorème de l'énergie cinétique, de ne pas tenir compte du travail de déformation, ce qui revient à traiter chaque partie élémentaire comme un solide. Dans l'exemple précédent le travail est alors nul et le résultat obtenu en accord avec l'expérience.

Mais on peut aussi accepter un découpage allant jusqu'aux molécules, voire plus loin si c'est nécessaire, les particules obtenues pouvant être considérées comme indéformables. Le théorème de l'énergie cinétique peut alors s'appliquer sans la restriction précédente, mais la Mécanique laisse la place à la Thermodynamique.

CHAPITRE III

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

III.1 Thermodynamique statistique et thermodynamique macroscopique

Ainsi que nous l'avons indiqué à la fin du chapitre précédent, la Thermodynamique est l'étude des systèmes matériels lorsqu'on les considère comme formés d'un grand nombre de particules élémentaires.

Ces particules sont assimilables à des points matériels : molécules d'un gaz monoatomique, atomes des molécules polyatomiques, ions simples des cristaux ioniques, électrons des corps électrisés, etc. Il est souvent possible de traiter certains assemblages comme des solides : molécules polyatomiques indéformables (H_2, H_2O), ions complexes indéformables.

Du point de vue de la Mécanique classique, l'état instantané du système est défini par la donnée des positions et des vitesses de chacun des corpuscules élémentaires. Leur évolution dans le temps, et par suite celle du système, est déterminée par la connaissance des forces d'interaction. L'emploi de la Mécanique quantique modifie sensiblement le problème précédent, mais n'en modifie pas profondément la nature, du moins du point de vue où nous nous plaçons en Thermodynamique.

Le nombre considérable de particules ($6 \cdot 10^{23}$ pour une mole) exclut de toutes manières la mise en équation du problème tel que nous venons de le poser. On peut alors s'intéresser à l'étude de la *répartition statistique* des grandeurs mécaniques (positions, vitesses). C'est l'objet de la **Thermodynamique statistique** (on dit aussi *Mécanique statistique*). Bien qu'avec des résultats différents, les Mécaniques classique et quantique, se rejoignent alors, ce qui ne doit pas nous surprendre puisque la Mécanique quantique donne une interprétation probabiliste du résultat d'un grand nombre de mesures. Les lois de répartition statistique, établies à partir des Principes de la Thermodynamique statistique, permettent de calculer les valeurs des grandeurs physiques macroscopiques (c'est-à-dire à l'échelle des appareils de mesure) directement accessibles à l'expérience, telles que la pression d'un gaz ou la chaleur massique d'un solide.

On peut, à l'opposé, chercher à construire la Thermodynamique *au moyen des seules grandeurs macroscopiques*. Les relations entre ces grandeurs et leur évolution dans le temps sont alors prévues soit à partir de principes généraux, soit par une étude expérimentale de chaque système. C'est l'objet de la **Thermodynamique macroscopique** (ou *Thermodynamique classique*).

Cet ouvrage est essentiellement une étude de Thermodynamique macroscopique, mais nous ferons appel à la structure microscopique chaque fois qu'elle permettra une meilleure compréhension du phénomène physique.

III.2 Paramètres d'état d'un système

On définit l'*état d'un système* par l'ensemble de ses propriétés macroscopiques intantanées. Chaque propriété est caractérisée par une grandeur (scalaire, vectorielle ou plus complexe) qu'on appelle *paramètre d'état*. On exclut des paramètres d'état les paramètres qui servent à préciser l'évolution du système au cours du temps (paramètres de vitesse) et qui néces-

sitent pour leur définition la connaissance de l'état du système à deux instants différents.

Les paramètres d'état peuvent être classés en deux groupes.

1) Les paramètres qu'on peut définir pour le système tout entier ou pour une partie du système et qui dépendent des dimensions de la partie considérée. Il en est ainsi de la masse ou du volume du système, de la surface de séparation de deux parties homogènes, de la force de pression exercée par un piston sur un gaz enfermé dans un cylindre. Certains de ces paramètres, la masse par exemple, peuvent être définis sans référence à la structure microscopique. D'autres sont des *valeurs moyennes dans le temps ou dans l'espace de grandeurs microscopiques ;* la détermination de cette valeur moyenne est réalisée automatiquement par l'appareil de mesure. Ainsi la force de pression d'un gaz sur une paroi est la moyenne temporelle des forces de choc exercées par les molécules du gaz.

Parmi ces paramètres certains ont, en Thermodynamique, une importance particulière : ce sont les **paramètres extensifs additifs.** Ils sont tels que la valeur du paramètre relatif à la réunion (au sens mathématique du terme) de deux systèmes n'ayant aucun élément commun est égale à la somme des valeurs de ce paramètre pour les deux systèmes qu'on réunit. La masse, le volume, la charge électrique d'un système sont des paramètres extensifs ; la surface de séparation avec le milieu extérieur n'en est pas un.

2) Les **paramètres intensifs** (ou *de tension*) qui sont définis en chaque point du système. Certains sont des rapports de deux paramètres du type précédent calculés pour des domaines de dimensions très petites ; par exemple la masse volumique en un point est le rapport de la masse au volume d'une très petite partie du système entourant le point : $\rho = \dfrac{\delta m}{\delta V}$. *Il ne faut* cependant *pas considérer* ρ comme la limite de ce rapport quand δm et δV tendent vers zéro. Le volume doit être assez grand pour contenir un très grand nombre de particules (10^6 par exemple) ; mais ses dimensions resteront très petites par rapport à celles du système tout entier (qui peut comporter 10^{23} molécules). De même la pression en un point d'une paroi est le rapport de la force de pression à l'aire de la surface.

D'autres paramètres intensifs sont définis sans faire intervenir de paramètres du premier type, mais ils n'ont, eux aussi, de sens que pour des domaines petits contenant un grand nombre de particules. On définit ainsi l'indice de réfraction pour une radiation donnée. Parmi ces paramètres, il en est un qui est spécifique de la Thermodynamique : c'est la *température.* Nous en préciserons la définition au chapitre suivant.

III.3 Phases. Équations d'état

● Les paramètres intensifs varient de façon continue ou non d'un point à un autre du système. On appelle *phase* d'un système toute partie (occupant un certain volume) telle que *les paramètres intensifs aient même valeur en tous ses points.* En particulier une phase est homogène et isotherme (c'est-à-dire de même composition et de même température en tous ses points). En toute rigueur l'existence d'une phase exclut la possibilité d'un champ de force agissant sur le système, tel que le champ de pesanteur. Celui-ci ferait varier, dans une phase fluide, la pression et la masse volu-

mique d'un point à un autre. Mais, dans la plupart des cas, le champ de pesanteur n'a qu'un effet négligeable sur les paramètres intensifs et, sauf indication contraire, nous supposerons qu'il en est ainsi dans la suite de l'ouvrage.

Par contre une phase et ses paramètres d'état peuvent évoluer au cours du temps, par exemple par dilatation, changement d'état physique ou réaction chimique.

On montre facilement que les paramètres additifs d'une phase sont proportionnels à sa masse, donc aussi à son volume et qu'ils ne dépendent pas de sa forme ou de son découpage en plusieurs parties non connexes.

Dans le cas d'un système polyphasé, *les paramètres extensifs additifs sont des fonctions homogènes du premier degré des masses des différentes phases.*

● Si on fait subir des transformations à une phase d'un système de façon que ses paramètres d'état intensifs et extensifs varient de façon continue, on constate que certains d'entre eux seulement peuvent être choisis de façon arbitraire (généralement entre certaines limites). Les autres sont des fonctions de ces paramètres arbitraires. Ces relations constituent les *équations d'état* de la phase considérée. L'équation des gaz parfaits $pV = n\,RT$ en est un exemple; la loi de variation de la résistivité d'un conducteur électrique avec la température est aussi une équation d'état.

● Un système non homogène peut être découpé en petits éléments de matière qui servent à définir les paramètres intensifs. Dans la mesure où cette définition est possible, ces petits éléments doivent être considérés comme des phases. En Thermodynamique macroscopique tout système est formé d'un ensemble de phases, éventuellement élémentaires et en nombre alors extrêmement grand, de telle sorte qu'on peut considérer que les paramètres d'état varient continûment. Si cette approximation est insuffisante, le problème dépasse la Thermodynamique macroscopique. Nous reviendrons sur cette question au paragraphe (**III.8**).

● Lorsqu'un système comporte un nombre fini de phases (c'est-à-dire non extrêmement grand), ses paramètres d'état indépendants forment un ensemble discret fini. Lorsque les propriétés varient de façon pratiquement continue d'un point à un autre les paramètres indépendants forment un ensemble de fonctions, dont le nombre est aussi fini.

III.4 Premier Principe de la Thermodynamique. Énergie interne

Les particules qui constituent tout système thermodynamique exercent les unes sur les autres des forces d'interaction. Nous poserons le principe suivant.

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE. — Les forces d'interaction entre les corpuscules microscopiques qui constituent un système quelconque permettent de définir une énergie potentielle.

Il en résulte immédiatement qu'on peut définir aussi une *énergie mécanique* du système, somme de l'énergie potentielle précédente et de l'énergie cinétique.

L'habitude est de séparer cette énergie cinétique en deux termes. Si on découpe le système en parties petites (au sens de la Thermodynamique macroscopique), l'énergie cinétique de chaque partie est la somme de l'énergie cinétique dans le référentiel barycentrique de la partie considérée et de

l'énergie cinétique de toute la masse concentrée au centre de masse. Seul ce dernier terme intervient dans le calcul de l'énergie cinétique au sens de la Mécanique. On l'appelle l'*énergie cinétique macroscopique*, le premier terme étant l'*énergie cinétique d'agitation microscopique* (on dit souvent d'*agitation thermique* car elle augmente avec la température). Cette dernière énergie ne dépend pas du référentiel galiléen par rapport auquel on considère le système.

On appelle énergie interne d'un système *la somme de son énergie potentielle et de son énergie cinétique microscopique*. Elle est en général notée U. L'énergie mécanique du système est la somme de son énergie interne U et de son énergie cinétique macroscopique K. Dans la suite nous supposerons, sauf indication contraire, $K = 0$.

Remarque

L'énergie interne d'un système ne dépend pas du référentiel choisi, puisqu'aucun de ses deux termes n'en dépend. Elle est définie à une constante additive près, qu'on peut préciser en fixant arbitrairement l'énergie interne d'un état de référence.

● L'énergie interne est un paramètre d'état du système. On peut l'exprimer en fonction des paramètres d'état indépendants. Ce n'est évidemment pas un paramètre intensif. Le problème se pose de savoir si c'est un paramètre additif. La remarque faite en (II.4) montre qu'il n'en est rien dans le cas général. Mais, en pratique, les forces d'interaction sont des forces à très court rayon d'action, c'est-à-dire décroissant très rapidement avec la distance aux corpuscules qui les exercent. L'énergie potentielle d'un système homogène croît donc sensiblement comme le volume du système; l'énergie d'interaction entre deux systèmes est proportionnelle au volume d'une couche dont la surface est la surface de contact entre les deux systèmes et dont l'épaisseur est celle de quelques couches de particules (distance au-delà de laquelle les forces deviennent négligeables). Ce dernier volume est toujours négligeable par rapport au volume du système et l'énergie d'interaction peut en général être négligée. Sauf indication contraire, nous supposerons qu'il en est ainsi dans la suite de cet ouvrage. *L'énergie potentielle* et par conséquent *l'énergie interne seront alors des grandeurs additives.*

Il est cependant des cas où on ne peut pas négliger l'énergie d'interaction au contact de deux systèmes. On doit alors séparer l'énergie interne en deux termes : un terme de volume relatif aux interactions internes des parties homogènes et à leur énergie cinétique et un terme de surface (énergie superficielle ou d'interphase) relatif aux interactions entre parties homogènes. Ce sont ces forces qui expliquent la déformation des surface des séparation des fluides, la formation des gouttes, l'ascension des liquides dans les tubes capillaires (d'où l'appellation de capillarité donnée à l'ensemble de ces phénomènes). D'un autre point de vue, on peut traiter les couches superficielles comme des parties séparées dont, en leur donnant une épaisseur uniforme de l'ordre de la « portée » des forces d'interaction, on conviendra de considérer le volume, la masse et l'énergie comme proportionnels à la surface de contact entre deux phases données. L'énergie interne redevient ainsi une grandeur additive.

Il est d'autres cas où l'énergie interne n'est pas une grandeur additive : ce sont ceux où existent des forces d'interaction à grande distance (forces de champ) par rapport aux dimensions des particules. Cela se produit pour

les systèmes électrisés ou aimantés (les interactions internes de gravitation sont toujours négligeables sauf en astrophysique). L'énergie interne comporte alors des termes non additifs.

III.5 Échanges de travail et de chaleur d'un système avec le milieu extérieur

● Le théorème de l'énergie cinétique (II.6) s'applique aux systèmes de la Thermodynamique puisque ceux-ci peuvent être considérés comme formés de parties indéformables (les corpuscules élémentaires). Au cours d'une transformation du système, le travail des forces extérieures est égal à la variation d'énergie totale (somme de l'énergie interne et de l'énergie cinétique macroscopique). Mais l'identification des forces à l'échelle microscopique est impossible et il n'est pas certain que le travail des forces moyennes, calculé sur les vitesses moyennes, seules grandeurs directement accessibles à notre échelle, soit le même que celui des forces particulaires.

Soit $\mathbf{F}$ une force instantanée appliquée à l'instant τ sur un corpuscule matériel de vitesse instantanée $\boldsymbol{v}$. Calculons le travail de $\mathbf{F}$ entre deux instants τ_1 et τ_2 séparés par un intervalle de temps $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$ qu'on considérera comme infiniment petit à l'échelle macroscopique, bien que $\mathbf{F}$ et $\boldsymbol{v}$ puissent subir des variations notables à l'échelle microscopique pendant ce temps. Soient $\mathbf{F}_m$ et $\boldsymbol{v}_m$ leurs valeurs moyennes. Posons :

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_m + \mathbf{F}_f$$
$$\boldsymbol{v} = \boldsymbol{v}_m + \boldsymbol{v}_f;$$

$\mathbf{F}_f$ et $\boldsymbol{v}_f$ sont les fluctuations de force et de vitesse de valeur moyenne nulle pendant l'intervalle de temps $\Delta\tau$.

Le travail de la force $\mathbf{F}$ est :

$$\int_{\tau_1}^{\tau_2} \mathbf{F} \cdot \boldsymbol{v}\, d\tau = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \mathbf{F}_m \cdot \boldsymbol{v}\, d\tau + \int_{\tau_1}^{\tau_2} \mathbf{F}_f \cdot \boldsymbol{v}\, d\tau.$$

Le premier terme est le travail de la force moyenne. Il vaut aussi :

$$\mathbf{F}_m \cdot \int_{\tau_1}^{\tau_2} \boldsymbol{v}\, d\tau = \mathbf{F}_m \cdot \boldsymbol{v}_m \Delta\tau.$$

En Thermodynamique, on l'appelle le **travail mécanique** (ou plus simplement le travail) parce qu'il s'identifie au travail de la Mécanique calculé à partir de la force et de la vitesse moyennes. On le note W.

Le second terme est le travail de la partie fluctuante (à l'échelle microscopique) de $\mathbf{F}$. On l'appelle la **chaleur** échangée par le système avec le milieu extérieur. On la note Q (initiale de *quantité* de chaleur). On peut l'écrire :

$$\int_{\tau_1}^{\tau_2} \mathbf{F}_f \cdot \boldsymbol{v}_m\, d\tau + \int_{\tau_1}^{\tau_2} \mathbf{F}_f \cdot \boldsymbol{v}_f\, d\tau = \boldsymbol{v}_m \cdot \int_{\tau_1}^{\tau_2} \mathbf{F}_f\, d\tau + \int_{\tau_1}^{\tau_2} \mathbf{F}_f \cdot \boldsymbol{v}_f\, d\tau.$$

La première intégrale est nulle puisque $\mathbf{F}_f$ a une valeur moyenne nulle. La chaleur est égale au travail de la partie fluctuante de la force sur la partie

partie fluctuante de la vitesse. Cette dernière ne dépend pas du référentiel, car la vitesse d'entraînement qu'on doit ajouter lors d'un changement de référentiel est une vitesse « mécanique » sans fluctuation. Donc *la chaleur ne dépend pas du référentiel.*

Chacune des deux grandeurs W et Q est dite *reçue par le système* quand elle est *positive*, *fournie par le système* quand elle est *négative*. Le travail et la chaleur sont par *définition* des grandeurs de même nature, donc mesurées avec la même unité. Dans le *système international* cette unité est le *joule*.

● Le théorème de l'énergie cinétique appliqué au système thermodynamique conduit finalement à la relation suivante pour un système d'énergie interne U, d'énergie cinétique macroscopique K qui passe d'un état 1 à un état 2 en échangeant avec l'extérieur le travail W et la chaleur Q :

$$(U_2 + K_2) - (U_1 + K_1) = W + Q.$$

Si K est nul dans les deux états :

$$U_2 - U_1 = W + Q.$$

III.6 Forces mécaniques et forces de chaleur

On doit donc distinguer deux sortes de forces *exercées par le milieu extérieur sur un système :*

● 1) *Les forces mécaniques*, qui varient lentement au cours du temps et qui sont accessibles à l'expérience parce qu'égales à leurs valeurs moyennes. C'est le cas de la force de pression exercée par un piston sur un gaz.

● 2) *Les forces de chaleur* qui sont rapidement variables au cours du temps : l'inertie des appareils de mesure ne permet pas leur mise en évidence directe.

● Certaines forces de chaleur se manifestent à la limite commune de deux systèmes. Il y a alors transmission de chaleur par contact. Nous verrons que la chaleur passe toujours du corps le plus chaud vers le corps le plus froid. La transmission de la chaleur s'effectue ensuite, de proche en proche, d'une partie d'un corps à une autre. On dit qu'il y a *conduction* de la chaleur par le corps.

● D'autres forces de chaleur sont produites par l'intermédiaire de champs électromagnétiques rayonnés par les systèmes en présence. Il y a transmission de chaleur par *rayonnement*. Ici encore, c'est le corps le plus chaud qui cède de la chaleur au plus froid.

● Les forces de chaleur tendent à élever la température des corps les plus froids et à diminuer celle des plus chauds. C'est là un des aspects du Second Principe de la Thermodynamique. Il peut cependant arriver qu'un système cède ou reçoive de la chaleur sans que sa température varie. C'est le cas d'un corps pur en équilibre sous deux phases à pression constante.

Remarque

La distinction entre forces mécaniques et forces de chaleur peut parfois paraître difficile. Si on augmente la fréquence d'une force mécanique alternative, il n'est pas possible de dire à quel moment elle deviendra une force de chaleur : cela tient à ce qu'on ne peut pas définir une limite inférieure de l'intervalle de temps $\Delta\tau$ du paragraphe précédent. La distinction entre

travail et chaleur n'est rigoureusement possible que pour des transformations mécaniques infiniment lentes. Nous verrons dans l'étude du Second Principe que la Thermodynamique donne pour ces transformations des relations d'égalité où interviennent le travail et la chaleur, alors que pour les transformations rapides on ne peut souvent écrire que des inégalités, ce qui laisse la place à une certaine imprécision dans l'évaluation de ces deux grandeurs.

III.7 Travail et chaleur mis en jeu au cours d'un frottement

Un problème particulier se pose à propos des forces de frottement. Lorsqu'on fait glisser, avec frottement, deux corps solides S et S′ l'un contre l'autre, deux forces de contact opposées sont exercées : l'une **F** par S′ sur S, l'autre **F′** par S sur S′ (il s'exerce aussi deux couples pour lesquels le raisonnement serait le même, mais que nous supposerons nuls, pour simplifier).

Les deux forces définissent un torseur nul; on peut donc calculer leur travail total dans un référentiel quelconque (**II.3**), par exemple un référentiel où S est fixe. Supposons le système formé de S et S′ isolé mécaniquement et thermiquement du milieu extérieur. Le solide S n'échange aucun travail avec l'extérieur ou avec S′ puisqu'il est fixe; la force **F′**, par contre, effectue un travail W′ qui est toujours négatif (la force de frottement s'opposant au déplacement) donc fourni par S′. L'ensemble des deux corps étant isolé son énergie totale (interne et cinétique) reste constante. Or l'énergie *cinétique* de S′ diminue de la quantité représentée par le travail | W′ |. L'énergie *interne* de l'ensemble S et S′ doit donc augmenter. L'expérience montre, en effet, qu'il apparaît au voisinage du point de contact une quantité de chaleur dont nous venons de montrer qu'elle vaut | W′ |. Cette chaleur est reçue par S et S′, mais il est impossible de dire comment elle se répartit entre eux, car des échanges de chaleur par contact se produisent simultanément.

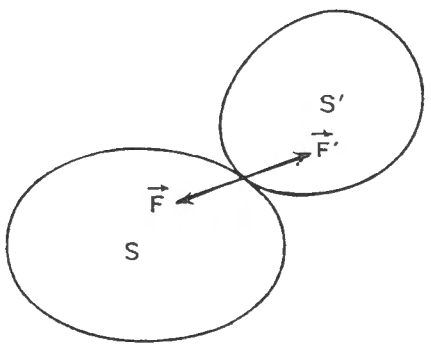


FIG. III.1. — *Glissement avec frottement.*

On peut généraliser ce résultat par une démonstration analogue. Le travail des actions de frottement (forces, couples) est toujours un travail *fourni par* les systèmes en contact. Il est compensé par une quantité de chaleur égale en valeur absolue et reçue par ces systèmes au voisinage des points de contact.

III.8 Équilibre thermodynamique

Il est évidemment plus commode, pour l'étude des systèmes en Thermodynamique, de considérer d'abord ceux dont les paramètres d'état ne varient pas au cours du temps. Nous nous limiterons, en outre, aux systèmes qui sont en équilibre du point de vue de la Mécanique c'est-à-dire dont les vitesses macroscopiques sont nulles. Ces propriétés recouvrent plusieurs situations possibles.

● 1) L'état d'**équilibre thermodynamique vrai** (ou *complet*) est celui d'un système qui satisfait en outre aux deux conditions suivantes :

a) il n'y a *aucun échange énergétique* (travail ou chaleur) ni entre le système et l'extérieur, ni entre les différentes parties du système ;

b) l'état est *stable vis-à-vis des perturbations*, c'est-à-dire que, si on modifie par une action extérieure quelconque les paramètres d'état et qu'on supprime ensuite cette action perturbatrice, le système doit revenir à son état de départ, tous ses paramètres reprenant leurs valeurs initiales. Il en résulte que *les paramètres d'état d'un système en équilibre vrai sont entièrement définis par les contraintes extérieures* imposées à partir d'un état donné (cet état pouvant être ou non d'équilibre).

● 2) Si la condition *a* est satisfaite, mais non la condition *b*, le système est en état de **faux équilibre** (ou équilibre *incomplet*) vis-à-vis de certaines perturbations extérieures. L'état du système dépend non seulement des contraintes extérieures existant à l'instant considéré, mais aussi des traitements antérieurs qu'il a subis. C'est le cas d'un morceau d'acier dont l'état d'aimantation dépend des champs dans lesquels on l'a précédemment placé. Ce même morceau d'acier aura des propriétés mécaniques différentes suivant qu'on l'a refroidi lentement ou rapidement (trempe) à partir d'un état à haute température. De nombreux corps chauffés puis refroidis (le verre par exemple) conservent des « résidus » de dilatation. Tous ces phénomènes sont les phénomènes d'hystérésis.

Le frottement solide fait apparaître un hystérésis mécanique : la position d'équilibre de l'aiguille d'un appareil de mesure dépend du sens du mouvement avant l'équilibre et de la vitesse initiale.

Les frottements visqueux peuvent aussi causer de faux équilibres. Sans doute s'annulent-ils avec la vitesse ; mais ils peuvent devenir assez importants même aux très faibles vitesses pour empêcher toute évolution notable du système. Les faux équilibres chimiques, obtenus en plaçant un système réactionnel dans des conditions où la vitesse de réaction est extrêmement faible (et donc la réaction imperceptible) sont à rapprocher de ce type de faux équilibre (on parle de frottements chimiques).

Dans de très nombreux cas, il est possible (par élévation de température, par l'emploi de catalyseurs) de faire évoluer le système vers un état d'équilibre vrai. Mais, si on évite l'introduction de perturbations permettant cette évolution, les états de faux équilibre se comportent comme des états d'équilibre vrai. Il faut seulement s'assurer de la stabilité de l'équilibre vis-à-vis des transformations envisagées. On dit alors que le système est en équilibre *métastable*.

● 3) Si c'est la condition *a* qui n'est pas satisfaite, on dit que le système est en état de **régime permanent** d'échanges énergétiques. Il en est ainsi d'une barre conductrice de la chaleur placée entre deux corps maintenus

à des températures constantes et différentes. La barre est le siège d'un transfert de chaleur par conduction, chacune de ses parties recevant de la chaleur d'un côté pour en fournir de l'autre. L'état de régime permanent d'un conducteur chauffé par effet Joule est obtenu quand chaque partie du conducteur reçoit un travail électrique (celui des forces électriques agissant sur les charges mobiles) égal à la valeur absolue de la chaleur qu'elle cède à l'extérieur.

Les états de régime permanent ne peuvent, en aucune manière, être assimilés à des états d'équilibre vrai. On les distingue facilement : en isolant énergétiquement le système du milieu extérieur, on constatera une évolution des paramètres d'état.

● L'expérience montre que, dans les états d'équilibre vrai, le système est toujours constitué d'un nombre fini de phases. Le nombre des paramètres indépendants permettant de caractériser l'état est donc fini. Les autres paramètres s'expriment en fonction de ces paramètres indépendants. L'énergie interne pourra ainsi être exprimée en fonction de paramètres directement accessibles à l'expérience.

● Nous avons dit **(III.3)** qu'un système non homogène peut être considéré comme un ensemble de parties petites (du point de vue de la Thermodynamique macroscopique) assimilables à des phases. Ces parties doivent être traitées comme en état d'équilibre (vrai ou métastable), si on les considère pendant un intervalle de temps petit (toujours du même point de vue). Cela tient à ce que l'équilibre (en général incomplet) s'établit beaucoup plus rapidement dans des domaines petits que dans des domaines étendus à cause des interactions internes, plus importantes que les interactions externes **(III.4** *Rem.*). *C'est l'existence de ces équilibres qui permet la définition des paramètres thermodynamiques.* Lorsque ces conditions d'équilibre local ne sont pas remplies, l'étude du système n'est pas un problème de Thermodynamique macroscopique.

III.9 Définitions

● 1) *Une* **transformation adiabatique** *est une transformation sans échange de chaleur avec l'extérieur.*

Elle est pratiquement possible parce que les échanges de chaleur sont lents et qu'on connaît des corps (le feutre, la laine de verre, le liège) qui, intercalés entre d'autres corps en interaction, rendent les échanges plus lents encore. Une transformation rapide est souvent assimilable à une transformation adiabatique.

● 2) *Une* **transformation isotherme** *d'un système est une transformation au cours de laquelle la température du système reste constante* (il ne suffit pas que les températures extrêmes soient égales).

Elle ne doit pas être confondue avec une transformation adiabatique, qui n'est généralement pas isotherme. A cause de la lenteur des échanges de chaleur, une transformation isotherme est presque toujours lente, et *assimilable à une suite d'états d'équilibre.*

Lorsqu'on comprime un gaz, sa température augmente ; la transformation rapide est pratiquement adiabatique. Si on veut réaliser une compression isotherme, il faut retirer sans cesse de la chaleur : la transformation doit être lente si on ne veut pas que la température du gaz varie sensiblement.

● 3) *Une* **transformation isobare** *est une transformation à pression constante.*

● 4) *Une* **transformation isochore** *est une transformation à volume constant.*

● 5) Une suite de transformations qui ramènent le système à son état initial, s'appelle un *cycle de transformations.* On dit aussi : une transformation *cyclique*, ou *fermée.*

Par opposition, quand l'état final est différent de l'état initial, la transformation est *ouverte.*

● 6) Un système qui *n'échange avec le milieu extérieur ni travail, ni chaleur, est* **isolé** *thermodynamiquement* (ou *énergétiquement*).

Il peut subir des transformations internes.

III.10 Théorème de l'état initial et de l'état final

Enoncé. **La variation d'énergie interne d'un système ne dépend que des états extrêmes.**

Donc, la somme du travail et de la chaleur échangés par le système avec le milieu extérieur ne dépend que de l'état initial et de l'état final ; elle ne dépend pas de la transformation.

Ce résultat est une conséquence de l'existence de l'énergie interne. On peut, inversement, le poser en principe, et en déduire l'existence de la fonction d'état, énergie interne.

Par contre, *le travail et la chaleur dépendent* **séparément,** *non seulement des états extrêmes, mais aussi de la transformation.*

Cas particuliers

● 1) Il est parfois possible de faire passer un système d'un état à un autre, en lui fournissant soit seulement le travail W, soit seulement la chaleur Q. La variation d'énergie interne étant la même, on a nécessairement :

$$W = Q.$$

On dit que *la chaleur et le travail sont équivalents.*

● 2) Si on peut passer d'un état à un autre par deux transformations, dont l'une est adiabatique et met en jeu le travail W_a, l'autre quelconque qui met en jeu le travail W et la chaleur Q, on a nécessairement :

$$W_a = W + Q.$$

D'où :

$$Q = W_a - W.$$

On peut considérer cette équation comme la définition de la quantité de chaleur. On énoncera alors le *premier principe* en *affirmant que le travail adiabatique* W_a *ne dépend que des états extrêmes.* On déduira qu'il est égal à la variation d'une fonction d'état qu'on appellera l'énergie interne.

● 3) Pour une transformation *cyclique*, la variation d'énergie interne est *nulle.* Le travail W et la chaleur Q sont tels que

$$W + Q = 0$$

c'est-à-dire :

$$W = -Q.$$

Donc : W et Q sont de signes contraires. *Si le système a reçu de la chaleur, il a fourni du travail ; s'il a reçu du travail, il a fourni de la chaleur.*

Mais : $|W| = |Q|$. Donc : en valeur absolue le travail et la chaleur mis en jeu sont *équivalents*. On peut dire, quand le système a reçu du travail, qu'il l'a « transformé » en une quantité de chaleur équivalente.

● 4) *L'énergie interne d'un système isolé reste constante.* Il y a *conservation de l'énergie* du système.

III.11 Transformations formées d'une suite d'états d'équilibre

La variation d'énergie interne ne dépendant que des états extrêmes, s'exprime en fonction des paramètres de ces états. Au cours de la transformation, l'énergie interne est une *fonction continue du temps*. On pourrait croire qu'elle est aussi une fonction continue des paramètres d'état : **il n'en est rien,** car les états intermédiaires ne sont pas, en général, des états d'équilibre statistique, et alors les paramètres d'état ne sont pas définis de la même manière et forment un ensemble plus complexe. Ainsi, un système peut ne pas être isotherme, si on met en contact une de ses parties avec un corps à température différente ; ainsi, la pression varie d'un point à un autre d'un fluide qui s'écoule dans un tube fin.

On est donc amené à considérer des transformations pour lesquelles *les états intermédiaires sont aussi des états d'équilibre.* De telles transformations doivent être assez lentes pour que l'état d'équilibre statistique ait le temps de s'établir. Cet état d'équilibre doit être réalisé d'un double point de vue : *mécanique* et *thermique*. Ainsi, la pression et la température d'un gaz doivent être uniformes (en négligeant les variations de pression dues à la pesanteur).

On constate expérimentalement que l'état d'équilibre mécanique s'établit beaucoup plus vite que l'état d'équilibre thermique. Si des échanges de chaleur ont lieu simultanément, soit avec l'extérieur, soit entre différentes parties d'un système, la transformation devra être très lente par rapport aux transformations usuelles, qu'on ne peut pas considérer comme formées d'une suite d'états d'équilibre.

Par contre, si la transformation ne met en jeu que des échanges de travail, c'est-à-dire si elle est adiabatique, aussi bien pour les échanges avec le milieu extérieur que pour les échanges internes, elle pourra être beaucoup plus rapide. Mieux même, si la transformation est assez rapide, on pourra parfois négliger les échanges thermiques, et la transformation sera formée d'une suite d'états d'équilibre, les différentes parties du système n'étant pas nécessairement à la même température, mais pouvant être considérées comme isolées thermiquement les unes des autres.

Il est nécessaire de définir des transformations plus particulières encore pour l'utilisation du Second Principe de la Thermodynamique : les *transformations réversibles*. Elles sont formées d'une suite d'états d'équilibre et telles qu'on en puisse inverser le sens par une modification infiniment petite des paramètres du système. Nous reviendrons sur cette définition au paragraphe (VIII.1).

CHAPITRE IV

TEMPÉRATURE

IV.1 Définition

Nous donnerons d'abord dans ce chapitre une définition précise de la température, dont nous avons simplement indiqué l'existence comme paramètre d'état dans le chapitre précédent.

La définition de la température d'un système en équilibre thermodynamique est directement liée aux échanges de chaleur. Nous envisageons ici des transformations réalisées en mettant en contact deux systèmes initialement en équilibre, et de telle sorte que les seuls échanges énergétiques possibles des deux systèmes soient des échanges de chaleur entre eux. L'ensemble étant isolé énergétiquement, les chaleurs mises en jeu par les deux systèmes sont opposées (l'un fournit de la chaleur, l'autre en reçoit) ou nulles.

Les deux *Principes* suivants permettent de définir la température.

1) Deux systèmes qui n'échangent pas de chaleur lorsqu'on les met en contact sont dits en *équilibre thermique*. L'équilibre thermique est une *relation d'équivalence* (on posera qu'un système est en équilibre thermique avec lui-même). Le résultat important est que *deux systèmes en équilibre thermique avec un même troisième sont en équilibre thermique entre eux.* On peut ainsi grouper les systèmes en classes d'équivalence. Les systèmes appartenant à une même classe d'équivalence sont dits être à la même *température.*

2) Si les deux systèmes mis en contact ne sont pas en équilibre thermique, l'un d'eux reçoit de la chaleur. *La relation qui exprime qu'un système* B *recoit de la chaleur du système* A *ou est en équilibre thermique avec* A *est une relation d'ordre.* Nous dirons que la température de A est supérieure ou égale à la température de B, l'inégalité étant seule satisfaite lorsqu'il y a un échange de chaleur (la relation est alors d'ordre strict).

IV.2 Grandeurs thermométriques. Échelles de température

● Une grandeur thermométrique est un paramètre d'état d'un système qui, éventuellement dans certaines conditions, ne dépend que de sa température et satisfait à la même relation d'ordre. Elle peut servir à caractériser la température du système et par conséquent de tous ceux de même température. Plutôt que de choisir la grandeur elle-même, qui dépendrait par trop du système de référence, on mesure la température par une fonction de cette grandeur qui prend des valeurs croissantes avec la température. On définit ainsi une *échelle thermométrique* et le système de référence s'appelle un *thermomètre.*

● Pour éviter que la température dépende de la forme ou de la masse du système de référence, la relation qui lie la grandeur thermométrique et la température comporte des paramètres qu'on détermine en mettant le thermomètre en contact avec des systèmes dont la température est fixée conventionnellement : ce sont les repères thermométriques.

En pratique, on utilise toujours un système comportant *un corps pur sous deux phases*, la pression étant fixe : soit un solide en équilibre avec son liquide, soit un liquide en équilibre avec sa vapeur, ou en état d'ébullition. A condition que les échanges thermiques avec le milieu extérieur

soient suffisamment lents, *de tels systèmes gardent une température fixe, malgré les changements d'état qui s'y produisent.*

Ainsi, on définit les *échelles centésimales linéaires* en fixant une relation affine entre la grandeur thermométrique g et la température θ en degrés centésimaux (°) : $g = a\theta + b$. Les deux constantes a et b sont déterminées en posant égale à 0 la température de la glace en équilibre avec de l'eau saturée d'air sous la pression d'une atmosphère normale, et à 100 celle de l'ébullition de l'eau sous la même pression. On trouve facilement que la relation entre g et θ s'écrit (g_0 et g_{100} étant les valeurs de g à 0 et 100°) :

$$\frac{\theta}{100} = \frac{g - g_0}{g_{100} - g_0}$$

● D'après la définition même, la détermination d'une température doit être faite, autant que possible, en mettant en contact le système et le thermomètre dans une enceinte thermiquement isolée et en attendant que l'équilibre thermique s'établisse. Cependant si le thermomètre est d'assez petit volume, il pourra indiquer une température locale d'un système hors d'équilibre.

● La température, ci-dessus définie, n'est pas une grandeur mesurable : le rapport de deux températures n'a pas de sens physique. On ne change pas fondamentalement une échelle de température par une transformation affine : on définit par exemple une échelle Fahrenheit θ' à partir d'une échelle centésimale θ, par la relation $\theta' = 1{,}8\,\theta + 32$.

Mais nous verrons (**VIII.4**) qu'il est possible, grâce au Second Principe de la Thermodynamique, de définir une température mesurable : la température thermodynamique, qui permet une expression plus simple des lois de la Thermodynamique.

L'échelle des gaz parfaits que nous allons maintenant définir est justement une échelle thermodynamique. Mais nous ne pourrons montrer cette propriété que plus loin (**VIII.13**).

IV.3 Propriétés des gaz aux pressions faibles

L'expérience montre qu'aux pressions de l'ordre de la pression atmosphérique et aux pressions plus faibles, les gaz satisfont à des lois dont nous donnerons un énoncé ne faisant pas intervenir l'échelle de température.

● 1) **Loi de Boyle-Mariotte** (*vérifiée pour la première fois en Angleterre par Boyle en* 1662, *et redécouverte en France, par Mariotte, en* 1676).

Enoncé. — **La pression et le volume d'une masse donnée d'un gaz maintenue à température constante sont des grandeurs inversement proportionnelles l'une à l'autre.** La pression p et le volume V sont donc liés — à température fixe — par la relation

$$pV = C^{te}.$$

Cette loi n'est vérifiée qu'approximativement.

La variation du produit pV, quand la pression passe de 0 à 1 atmosphère est, en valeur relative, de 10^{-3} à 10^{-2} selon les gaz. Le tableau ci-dessous donne cette variation relative

$$a = \frac{p_1 V_1 - p_0 V_0}{p_0 V_0}$$

pour quelques gaz aux températures 0° et 100° (repères des échelles centésimales).

TABLEAU IV.1. — *Écarts à la loi de Mariotte.*

	He	H_2	N_2	O_2	CO_2
$10^3\ a_0$	0,53	0,62	— 0,46	— 0,94	— 8,3
$10^3\ a_{100}$	0,36	0,50	0,20	— 0,16	— 4,6

a_0 est la valeur de a pour la température 0°
a_{100} est la valeur de a pour la température 100°

● 2) **Loi de Gay-Lussac-Charles** (*établie vers* 1800 *par les travaux de Charles, de Gay-Lussac et de Dalton*).

Dans son énoncé initial, cette loi faisait intervenir l'échelle de température du thermomètre à mercure. Nous en donnerons un énoncé qui reste valable quelle que soit l'échelle.

Enoncé. — **La loi de variation du produit pV de la pression d'un gaz par son volume est la même pour tous les gaz.**

Si, pour deux températures t_1 et t_2 (mesurées dans une échelle quelconque), on trouve les valeurs p_1, V_1 et p_2, V_2 pour le premier gaz, p'_1, V'_1 et p'_2, V'_2 pour le second, la loi s'écrit :

$$\frac{p_1 V_1}{p_2 V_2} = \frac{p'_1 V'_1}{p'_2 V'_2}.$$

Le rapport des produits pV d'un gaz pris à deux températures différentes ne dépend que de ces températures, et non du gaz.

Les écarts à la loi de Gay-Lussac pour une variation de température de 0° à 100° sont de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-2}, sous la pression atmosphérique.

TABLEAU IV.2. — *Écarts à la loi de Gay-Lussac - Charles.*

Gaz	He	H_2	N_2	O_2	CO_2
$\frac{(pV)_{100}}{(pV)_0}$ *à pression constante* pour $p = 1$ atm	1,365 72	1,365 94	1,367 04	1,367 16	1,371 10
$\frac{(pV)_{100}}{(pV)_0}$ *à volume constant* pour $p_0 = 1$ atm	1,366 05	1,366 18	1,367 09	1,367 08	1,368 80

● 3) **Loi d'Avogadro-Ampère** (*énoncée vers* 1810 *par Avogadro*).

Enoncé. — **Le produit pV pour un gaz à une température donnée est proportionnel au nombre de molécules.**

En particulier, pour des corps purs gazeux, sous une pression 1 atmosphère, un même volume contient le même nombre de molécules quel que soit le corps. Si le volume est le volume molaire, ce nombre est le **nombre d'Avogadro,** $\mathcal{N} = 6{,}022\ 10 \cdot 10^{23}$. Sa valeur pour une pression et une température données est la même pour tous les gaz, dans la mesure où la loi est exacte.

Le tableau ci-dessous montre que les écarts, dans les conditions normales, sont encore de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-2}.

TABLEAU IV.3. — *Volumes molaires normaux* (0°, 1 atm).

Gaz	He	H_2	N_2	O_2	CO_2	Gaz parfait
Volume molaire (dm^3)	22,426	22,428	22,404	22,393	22,228	22,414

On doit donc changer un peu la valeur du volume molaire pour trouver un nombre de molécules égal à $6{,}022\ 10 \cdot 10^{23}$ *lorsqu'il s'agit de gaz réels.*

Définition. — Plus généralement, **nous appellerons mole gazeuse une quantité de gaz contenant** $\mathcal{N} = 6{,}022\ 10 \cdot 10^{23}$ **molécules, que les molécules soient les mêmes** (*gaz pur*) **ou non** (*mélange*).

IV.4 Les lois-limites

Si on fait tendre la pression vers zéro, le produit pV pour un gaz à une température donnée, tend vers une *limite finie.*

L'expérience montre que cette valeur-limite satisfait **rigoureusement** aux lois de Gay-Lussac et d'Avogadro. On doit considérer ces deux dernières lois comme des *lois-limites* **rigoureusement vérifiées** pour les *pressions infiniment petites* (pressions évanouissantes), et *approximativement* vérifiées aux pressions usuelles.

IV.5 Définition du gaz parfait

Un gaz parfait est un gaz qui satisfait rigoureusement aux lois-limites approximativement vérifiées par les gaz réels.

A chaque gaz réel nous faisons correspondre un gaz parfait.

Quand une grandeur calculée pour un gaz réel varie relativement peu si la pression varie de 0 à 1 atmosphère (par exemple) à température constante, nous admettons *que cette grandeur* est constante pour le gaz parfait à la température considérée, et que *sa valeur est celle du gaz réel aux pressions évanouissantes.*

Une telle définition n'est sans doute pas entièrement satisfaisante du point de vue théorique, et on peut craindre qu'elle donne aux gaz parfaits des propriétés contradictoires. On constate, en fait, qu'il n'en est rien. Elle a, par contre, l'avantage d'être une définition expérimentale permettant des mesures.

Nous donnerons ultérieurement d'autres définitions plus théoriques des gaz parfaits, qui justifieront la définition précédente (**VII.3**).

En particulier, *un gaz parfait satisfait rigoureusement à la loi de Mariotte.*

La valeur du produit pV étant celle des pressions évanouissantes, il satisfait aussi, *rigoureusement*, aux lois de *Gay-Lussac et d'Avogadro.*

Remarque

Pour déterminer une grandeur concernant un gaz parfait associé à un gaz réel, on fait, sur le gaz réel, à diverses pressions et à la même température, des mesures qu'on extrapole pour la pression nulle. En général, on peut se contenter d'une extrapolation linéaire et faire seulement deux mesures (pour les pressions 1 atmosphère, et 0,5 atmosphère, par exemple).

IV.6 Échelle de température définie à partir d'un gaz parfait (dite « des gaz parfaits »)

On définit une échelle de température en prenant comme grandeur thermométrique le produit pV d'un gaz parfait quelconque.

Par définition, le rapport des produits pV d'un gaz à deux températures différentes est égal au rapport des deux températures.

D'après la loi de Gay-Lussac, ce rapport ne dépend pas du gaz considéré. En reprenant les notations de (**IV.3**) et en désignant par T_1 et T_2 les deux températures :

$$\boxed{\frac{p_1 V_1}{p_2 V_2} = \frac{p'_1 V'_1}{p'_2 V'_2} = \frac{T_1}{T_2}}.$$

L'échelle sera *entièrement* définie par le choix de la valeur d'une *température de référence.* On choisit 273,16 pour la *température du point triple de l'eau* (état d'équilibre entre l'eau liquide, la glace et la vapeur d'eau).

Il revient *pratiquement* au même de poser égale à $T_0 = 273{,}15$ *la température d'équilibre entre la glace et l'eau saturée d'air sous la pression d'une atmosphère normale* (**point 0 des échelles centésimales**). La température ainsi définie s'appelle *température absolue* (parce qu'on définit directement le rapport de deux températures). Elle est mesurée en **kelvins (K).**

Remarques

1) La température *absolue* d'un gaz parfait est une grandeur mesurable. Elle est directement liée à une propriété de ce gaz. Par contre, la température absolue d'un corps quelconque, mesurée par comparaison avec un gaz parfait, n'a pas, semble-t-il, les caractères d'une grandeur mesurable vis-à-vis de ce corps. Mais nous verrons (**VIII.14**) que la température *absolue* s'identifie à la température *thermodynamique*, qui apparaît comme mesurable vis-à-vis d'un corps quelconque. C'est cette identité qui justifie le choix préférentiel de l'échelle absolue de température.

2) La mesure d'une température absolue nécessite le calcul du produit pV d'un gaz parfait à la température cherchée et à 273,15 K. Ces quantités sont déterminées par extrapolation, comme il est indiqué à la fin du paragraphe **IV.5**.

Le gaz utilisé est en général l'hélium, dont les propriétés sont très voisines de celles d'un gaz parfait. On a aussi employé l'hydrogène et l'azote.

La précision obtenue est de l'ordre de 10^{-2} K.

IV.7 Échelle Celsius

On appelle **échelle Celsius** une échelle dont la température t se déduit de la température absolue T par la relation (posée arbitrairement) :

$$t = T - 273{,}15.$$

Cette température est exprimée en **degrés Celsius** (°C).

L'échelle Celsius est sensiblement une échelle centésimale. La température 0 °C coïncide exactement avec le point 0 d'une échelle centésimale. La température 100 °C coïncide, aux incertitudes de mesure près, avec le point 100 : car la valeur 273,15 K, température de la glace fondante dans l'échelle absolue, a été choisie de façon qu'il en soit ainsi.

L'abandon de la référence à la température d'ébullition normale de l'eau est justifié par une meilleure précision des mesures à partir de la nouvelle définition.

IV.8 Autres échelles thermométriques

● Depuis longtemps, on utilise l'*échelle* centésimale linéaire *du thermomètre à mercure*, où la grandeur thermométrique est le volume apparent du mercure dans une enveloppe de verre, repéré par des traits de graduation sur la tige d'un dilatomètre. Ce thermomètre bien connu est encore couramment utilisé. Cette échelle est jusqu'à 200° très voisine de l'échelle Celsius.

● Dans l'*échelle internationale du thermomètre à résistance de platine*, la grandeur thermométrique est la résistance électrique d'un fil de platine. C'est une échelle *pratique*, reproduisant d'aussi près que possible les échelles absolue et Celsius entre — 259,34 °C = 13,81 K (point triple de l'hydrogène) et 630,74 °C (fusion de l'antimoine). Les thermomètres à résistance de platine ont l'avantage d'une utilisation beaucoup plus commode que les thermomètres à gaz.

● *L'échelle internationale du thermocouple platine-platine rhodié* a pour grandeur thermométrique la force électromotrice de ce couple. Elle joue le même rôle que la précédente entre 630,74 et 1 064,43 °C (fusion de l'or).

IV.9 Domaine d'utilisation des divers thermomètres

● Les thermomètres à gaz servent presque uniquement à la détermination de repères thermométriques. Ils ne servent réellement de thermomètres qu'aux très basses températures : le thermomètre à hélium est utilisable jusqu'à 1,5 K. En mesurant la pression de vapeur saturante de l'hélium on peut atteindre 0,2 K. Ce dernier procédé est d'ailleurs le plus précis au-dessous de 5,2 K (point triple de l'hélium).

● Le thermomètre à mercure est utilisable de — 39 °C (fusion du mercure) à près de 700 °C (fusion des verres les plus réfractaires). En prenant de grandes précautions pour éviter les erreurs de fidélité, on peut obtenir une précision de 10^{-2} °C à la température ordinaire.

● Les thermomètres à résistance permettent des mesures de — 260 à plus de 1 000 °C. La précision des meilleures mesures absolues est de 10^{-3} °C, mais de petites variations de température sont mesurables à 10^{-4} °C près.

● Les thermocouples ont un domaine d'emploi encore plus étendu : de — 250 à 3 000 °C. Leur fidélité est moins bonne, mais leur sensibilité en mesure différentielle atteint 10^{-5} °C en mettant plusieurs thermocouples en série.

● Les très hautes températures sont déterminées par l'étude de la lumière émise par le corps chauffé. On atteint une précision de 2 °C vers 2 500 °C.

EXERCICES

IV.1. — Une grandeur thermométrique s'exprime en fonction de la température Celsius par la relation

$$g = A + Bt + Ct^2.$$

Quelle est la température centésimale linéaire θ définie à partir de g ? Calculer la température comprise entre 0 et 100 pour laquelle l'écart est maximal, et la valeur de l'écart.

A. N. Le volume apparent du toluène dans un thermomètre de verre vaut (l'unité de volume est le volume compris entre deux traits de graduation de la tige) :

$$N = N_0 (1 + 1{,}024 \cdot 10^{-3} t + 1{,}18 \cdot 10^{-6} t^2).$$

IV.2. — Une grandeur thermométrique est une fonction polynôme du troisième degré de la température Celsius t. L'échelle centésimale correspondante présente un écart maximal avec l'échelle Celsius pour $t = 40°$. Les deux échelles coïncident pour une température autre que 0 et 100°; la calculer. Déterminer la température autre que 40° pour laquelle l'écart passe par un maximum.

IV.3. — Un gaz satisfait à l'équation de Van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = rT$$

où p, V, T sont la pression, le volume et la température absolue; a, b, r trois constantes; $\frac{a}{V^2}$ et b des termes petits par rapport à p et V (le gaz est considéré aux faibles pressions).

a) Le gaz est employé dans un thermomètre à gaz à volume constant; la variable thermométrique est la pression. Montrer que l'échelle centésimale linéaire qu'il définit est l'échelle Celsius.

b) Le gaz est employé dans un thermomètre à pression constante; la variable thermométrique est le volume. Calculer la température centésimale linéaire θ ainsi définie. La mettre sous la forme $\theta = t(1 + \varepsilon)$ en faisant les approximations convenables. Calculer la température comprise entre 0° et 100° pour laquelle l'écart est maximal; calculer la valeur de l'écart.

A. N. Pour une mole d'azote

$a = 1{,}3$ atm l^2, $b = 3{,}8 \cdot 10^{-2}$ l, $r = R = 0{,}082\ 1$ atm $\cdot$ K^{-1}, $p = 1$ atm.

IV.4. — Un thermomètre à argon à volume constant est rempli de telle sorte qu'à la température T_0 du point triple de l'eau (273,16 K) la pression corrigée du gaz soit 1 mètre de mercure normal ($\pm$ 0,01 mm). Le réservoir étant porté à la température T, et toutes corrections faites, la pression atteint 1 836,42 mm de mercure ($\pm$ 0,02 mm).

a) Calculer la température T_A indiquée par ce thermomètre et déterminer l'incertitude sur cette température.

b) L'étude des isothermes de l'argon a donné les résultats suivants : partant de la pression initiale $p_0 = 1$ atm, pour réduire le volume v_0 exactement au quart $\left(v_1 = \frac{v_0}{4}\right)$ puis au seizième $\left(v_2 = \frac{v_0}{16}\right)$ par compression isotherme, on constate qu'il faut exercer respectivement les pressions p_1 et p_2 suivantes :

à $T_0 = 273{,}16$ K : $p_1 = 3{,}990\,2$ atm , $p_2 = 15{,}809$ atm;
à T : $p'_1 = 4{,}002\,5$ atm , $p'_2 = 16{,}051$ atm.

En déduire la température absolue T.

(*Agrégation de physique*)

CHAPITRE V

SYSTÈMES SOUMIS A DES FORCES EXTÉRIEURES DE PRESSION CALORIMÉTRIE

A. — SYSTÈMES SOUMIS A DES FORCES DE PRESSION

V.1 Travail des forces de pression

Il arrive souvent que les seules forces extérieures susceptibles de travailler soient des forces de pression, en particulier de pression atmosphérique. Ce fait justifie une étude particulière de tels systèmes.

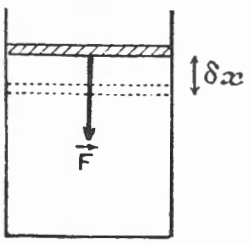


FIG. V.1. — *Travail des forces de pression.*

● 1) Considérons d'abord un système contenu dans un cylindre fermé par un piston *sans masse*, mobile *sans frottement.*

Soit

$$F = pS$$

la force extérieure exercée sur le système (pression extérieure p, surface du piston S).

Au cours d'un déplacement élémentaire δx, le travail s'exprime :

$$\delta W = F\,\delta x = p\,S\,\delta x.$$

Or, $S\,\delta x$ représente l'opposé de la variation de volume du système, soit $-\,dV$. Le travail s'écrit donc :

$$\boxed{\delta W = -p\,dV}$$

Remarquons que, dans cette expression, p est la pression *extérieure;* elle n'est égale à la pression *intérieure* que si la transformation est une suite d'états d'équilibre mécanique.

● 2) Soit un système quelconque, soumis à une pression *extérieure uniforme* p. On peut décomposer une variation élémentaire de volume en

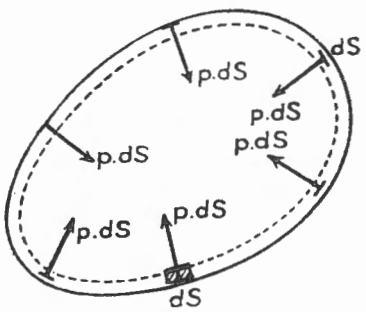


FIG. V.2. — *Travail des forces de pression.*

un ensemble de petits cylindres (on les choisira de hauteur infiniment petite par rapport aux dimensions, elles-mêmes infiniment petites, de la section) pour lesquels la relation précédente serait valable (fig. V.2).

Le travail est, ici encore :

$$\delta W = -p\,dV.$$

● 3) Pour une transformation finie, le calcul du travail se fait par intégration tout le long de la transformation, et nécessite, en général, la connaissance des variations de p en fonction de V.

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -p\,dV.$$

V.2 Cas particuliers

● 1) *Transformation isochore* : le système garde un *volume constant* (il peut cependant se déformer), le travail est **nul.**

$$\boxed{W = 0}$$

La quantité de chaleur mise en jeu est *alors égale à la variation d'énergie interne :*

$$\boxed{Q = U_2 - U_1}$$

Elle ne dépend que des états extrêmes.

● 2) *Transformation isobare :* la *pression extérieure reste constante;* par exemple, si le système reste en contact avec l'atmosphère, et si la transformation n'est pas trop rapide (il n'y a pas de dépression ou de surpression extérieure), le volume variant de V_1 à V_2; le *travail* est :

$$W = -p(V_2 - V_1).$$

La *quantité de chaleur* Q s'exprime à partir de la variation d'énergie interne $U_2 - U_1$:

$$Q = U_2 - U_1 - W = (U_2 + p\,V_2) - (U_1 + p\,V_1).$$

Les états extrêmes sont supposés en équilibre, donc p est aussi la pression du système dans ces états. La quantité de chaleur est la variation de la fonction

$$\boxed{H = U + pV}$$

qu'on appelle *enthalpie* du système.

A pression constante, la quantité de chaleur mise en jeu dans une transformation est égale à la variation d'enthalpie :

$$\boxed{Q = H_2 - H_1}$$

Ici encore, *elle ne dépend que des états extrêmes.*

Remarque

Ces résultats expliquent, en partie, pourquoi on a pu longtemps croire à l'indestructibilité de la chaleur (du « calorique »). En effet, dans une transformation fermée, à pression ou à volume constant, la quantité de chaleur mise en jeu est nulle : on récupère toute la chaleur qu'on a fournie. Or, les transformations isobares et les transformations isochores sont les plus fréquentes et les plus accessibles aux mesures. En Thermochimie, particulièrement, les opérations sont très souvent isobares.

V.3 Représentation graphique du travail des forces de pression

● 1) Considérons d'abord une transformation *ouverte*, où le volume varie toujours dans le même sens, par exemple en augmentant. Représentons les variations de la pression extérieure p (égale à la pression intérieure, s'il y a équilibre mécanique) en fonction du volume du système, qui passe de V_1 à V_2.

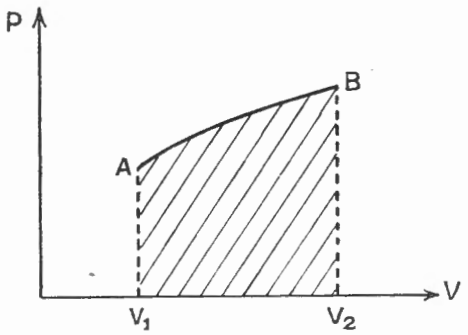


FIG. V.3. — *Représentation graphique du travail des forces de pression.*
(Transformation ouverte)

Le travail s'écrit

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p \, dV.$$

Sa mesure est l'opposé de l'aire hachurée sur la figure (V.3).

Plus généralement, le travail est mesuré par l'aire limitée par la courbe, l'axe des volumes et les deux parallèles à l'axe des pressions, d'abscisses V_1 et V_2. *Cette aire est comptée négativement quand le volume augmente, positivement quand il diminue.*

Rappelons que le travail W est celui des forces de pression exercées par le milieu extérieur.

● 2) Soit maintenant une transformation fermée, le point représentatif décrivant la courbe AMNA dans le sens marqué. On peut décomposer la transformation en trois parties (fig. V.4).

AM travail négatif : hachures montant vers la droite;
MN travail positif : hachures descendant vers la droite;
NA travail négatif : hachures montant vers la droite.

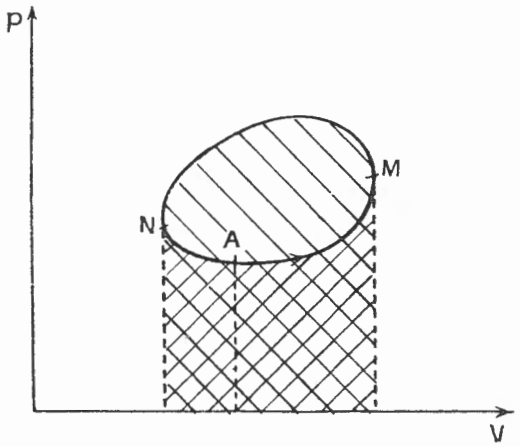


FIG. V.4. — *Représentation graphique du travail des forces de pression.*
(Transformation fermée)

On voit que le travail total est mesuré par *l'aire du cycle.*

Il est positif (comme c'est le cas sur la figure) quand la courbe représentative est décrite dans le sens positif; négatif dans le cas contraire.

Le diagramme cyclique précédent est celui que fournit l'indicateur de Watt d'une machine à vapeur alternative.

V.4 Transformations élémentaires

Soit une transformation élémentaire cyclique; elle sera formée d'une suite d'états d'équilibre, si on veut que les paramètres d'état soient définis. L'aire du cycle est un infiniment petit du second ordre par rapport aux variations de la pression et du volume.

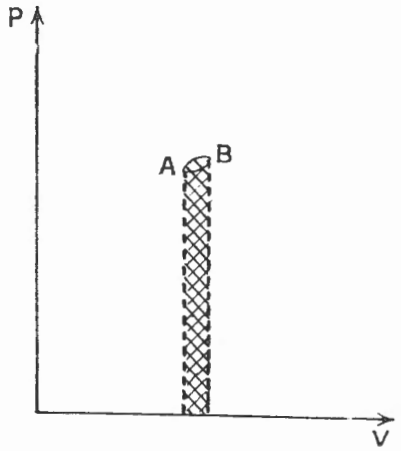


FIG. V.5. — *Représentation graphique du travail des forces de pression.*
(Transformations élémentaires)

● Au cours d'une transformation élémentaire *cyclique*, le travail mis en jeu est infiniment petit par rapport aux variations de volume et de pression. Il en est de même pour la chaleur, qui a la valeur opposée.

● Au cours d'une transformation élémentaire *ouverte*, le travail ne dépend que des états extrêmes, à des infiniment petits d'ordre supérieur près. Pour les deux transformations menant du point A au point B, les travaux sont, en effet, mesurés par les aires hachurées différemment sur la figure (V.5). Il en est de même pour les quantités de chaleur puisque les variations d'énergie interne sont rigoureusement les mêmes. Les écarts sont du second ordre, si on prend comme infiniment petits du premier ordre les variations de pression ou de volume, c'est-à-dire aussi le travail et la quantité de chaleur que l'on calcule.

Si, au cours d'une transformation, le volume varie de dV et la température de dT, on pourra supposer qu'elle se compose d'une transformation à température constante où le volume varie de dV, suivie d'une autre à volume constant où la température varie de dT. Ce résultat ne se généralise évidemment pas pour une transformation finie.

V.5 Grandeurs calorimétriques

Ce sont des grandeurs qui permettent le calcul de quantités de chaleur. On ne considère, en général, que des transformations à pression ou à volume constant, pour que les quantités de chaleur ne dépendent que des états extrêmes.

1) *Chaleurs massiques.*

Si pour élever de t à t', sans changement d'état, la température d'un corps homogène de masse m, il faut fournir une quantité de chaleur Q, la *chaleur massique moyenne* du corps entre ces deux températures est, par définition, la quantité :

$$c_t^{t'} = \frac{1}{m}\frac{Q}{t' - t}.$$

On définit une *chaleur massique à pression constante* et une *chaleur massique à volume constant.*

La chaleur massique vraie c, du corps à la température t est la limite de $c_t^{t'}$ quand t' tend vers t. Pour élever de t à $t + dt$ la température du corps de masse m, il faut fournir la chaleur δQ telle que

$$c = \frac{1}{m}\frac{\delta Q}{dt}.$$

On définit une *chaleur massique à pression constante* notée c_p et une *chaleur massique à volume constant* notée c_v.

Dans le système international d'unités, *les chaleurs massiques sont mesurées en* joules par kilogramme et par degré ($J \cdot kg^{-1} \cdot {}^oC^{-1}$).

2) *Capacités calorifiques.*

La *capacité calorifique* d'un corps homogène est le produit de sa chaleur massique par sa masse

$$C = mc.$$

On définit ainsi la capacité calorifique *atomique* (pour une mole d'atomes) et la capacité calorifique *molaire* (pour une mole de molécules).

La capacité calorifique d'un système non homogène est la somme des capacités calorifiques de ses différentes parties homogènes. Si la composition du système varie de façon continue d'un point à un autre, la capacité calorifique est donnée par une intégrale étendue au volume du système.

La chaleur massique d'un élément de volume dV, étant représentée par c, la masse volumique par ρ, la capacité calorifique s'écrit :

$$C = \iiint_{(V)} c\ \rho\ dV.$$

Dans le système international d'unités, les capacités calorifiques sont mesurées en **joules par degré** ($J \cdot {}^{o}C^{-1}$).

Remarque

Les capacités calorifiques s'expriment à partir des fonctions d'état : énergie interne U, et enthalpie H, si les variations de température n'entraînent pas de changement d'état, ou de phase.

A volume constant

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v.$$

A pression constante

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p.$$

3) *Chaleurs latentes.*

Ce sont des grandeurs calorimétriques définies pour des transformations où les températures *extrêmes* du système *sont égales* (les températures intermédiaires pouvant être quelconques). On suppose, bien entendu, que la pression ou le volume reste constant (ou qu'il n'y a pas de travail extérieur).

On définit, en particulier, *les chaleurs latentes massiques de changement d'état* (on réserve dans ce cas le nom de chaleur latente pour les transformations isobares). *Si, pour faire changer d'état à pression constante, la masse m d'un corps, il faut lui fournir la chaleur* Q, *la chaleur latente massique* s'écrit :

$$L = \frac{Q}{m}.$$

L est mesurée, dans le système international d'unités, en **joules par kilogramme** ($J \cdot kg^{-1}$).

En Thermochimie [1], on définit des chaleurs latentes de réaction, soit à pression constante, soit à volume constant.

V.6 Unités de quantité de chaleur

Les quantités de chaleur se mesurent avec les mêmes unités que le travail, puisqu'il s'agit de grandeurs de même nature. Toutefois, cette équivalence n'a été découverte qu'assez tard (en 1843) et des unités de quantité de chaleur avaient été définies directement par des échanges de chaleur.

(1) Même collection. *Chimie générale* par René DIDIER.

On utilise encore *la calorie* (cal) qui est *la quantité de chaleur nécessaire pour élever de* 1 °C *la température d'un gramme d'un corps dont la chaleur massique est égale à celle de l'eau à* 15 °C *sous la pression atmosphérique normale.* L'expérience montre qu'**une calorie équivaut à 4,185 5 joules.**

B. — CALORIMÉTRIE

V.7 Méthodes de mesures calorimétriques

La *calorimétrie est la mesure des quantités de chaleur.* Pour des raisons de commodité expérimentale, les quantités de chaleur que l'on mesure sont échangées à pression constante, ou à volume constant. Elles ne dépendent alors que des états extrêmes du système qui reçoit, ou fournit, la chaleur à mesurer. Ces quantités de chaleur sont donc facilement reproductibles, ce qui est utile pour leur étude précise.

La quantité de chaleur à étudier est, en général, échangée avec un corps dont les propriétés calorifiques sont connues, ce qui permet le calcul de cette quantité de chaleur.

Nous distinguerons :

— la calorimétrie par *la méthode des mélanges :* on mesure la variation de température d'un corps qui reçoit ou fournit la chaleur qu'on cherche à mesurer ;

— la calorimétrie par *changement d'état :* la chaleur à déterminer sert à produire un changement d'état ; on mesure la quantité du corps qui a changé d'état ;

— la calorimétrie *électrique par effet Joule :* la chaleur est fournie par passage du courant dans une résistance électrique ; on mesure la tension, l'intensité et le temps de passage du courant ; mais, cette méthode n'est applicable que pour la détermination de chaleur *reçue par le système* à étudier ;

— la calorimétrie *électrique par effet Peltier :* le passage du courant d'un conducteur sur un autre, de matière différente, provoque, à l'endroit de la soudure, un dégagement ou une absorption de chaleur suivant le sens du courant : c'est l'effet Peltier. La puissance correspondante est **proportionnelle à l'intensité du courant.** L'effet Peltier se superpose à l'effet Joule et la puissance *totale* mise en jeu s'écrit

$$P = VI + RI^2 ;$$

la puissance P et l'intensité I sont des grandeurs algébriques ; V est le coefficient de Peltier (mesuré en volts), R la résistance électrique. Aux intensités faibles, l'effet Peltier est prépondérant sur l'effet Joule et la puissance P peut être négative. Avec un sens de courant convenable, il permet donc la mesure de chaleur *fournie* par un système. Mais la petitesse de l'intensité impose des puissances calorifiques faibles : la méthode n'est pratiquement utilisable qu'en **microcalorimétrie.**

La calorimétrie par mesure directe des flux de chaleur est possible lorsque l'écart des températures est faible. Le flux est alors proportionnel à cette différence, mesurable au moyen d'un couple thermoélectrique, ou plutôt, d'une série de couples thermoélectriques. Cette méthode est **spécifique de la microcalorimétrie.**

V.8 Calorimètres et enceintes calorimétriques

Les **calorimètres** sont des appareils où s'effectuent les échanges de chaleur à mesurer. Ils contiennent, en principe, un vase où apparaît la chaleur à mesurer (vase calorimétrique), et une enveloppe protectrice en contact avec l'extérieur. Il est essentiel de réduire au minimum les échanges de chaleur du calorimètre avec le milieu extérieur (appelés « fuites » thermiques, même si l'extérieur fournit de la chaleur). On y parvient de diverses manières.

Lorsque la température de la paroi externe du calorimètre ne varie pas, on le place dans une enceinte isotherme à la même température ; cette enceinte est alors isotherme et adiabatique. La méthode est applicable dans la calorimétrie par changement d'état. On peut aussi l'employer lors de la mesure de chaleurs latentes, lorsque la transformation est assez lente pour que la température du calorimètre reste constante (chaleur d'ébullition, en calorimétrie par effet Joule).

Lorsque la température de la paroi externe du calorimètre varie, on peut enfermer le calorimètre dans une enceinte dont la température varie parallèlement (enceinte adiabatique). Cette méthode est souvent employée en calorimétrie par effet Joule.

Quand ce n'est pas possible, on choisit une enceinte isotherme, à température voisine de celle du calorimètre. Les fuites thermiques sont alors faibles. En macrocalorimétrie, ce sont des termes correctifs qu'on peut se contenter d'évaluer de façon approchée. En microcalorimétrie elles sont parfois du même ordre que le phénomène thermique à mesurer ; on cherche alors à les déterminer le plus exactement possible ; et à les réduire si on ne peut pas les connaître avec assez de précision.

On peut éliminer la correction de fuite thermique en faisant fonctionner parallèlement deux calorimètres aussi semblables que possible et contenant deux systèmes différents auxquels on fournit (ou enlève) de la chaleur par effet Joule ou par effet Peltier. On s'arrange pour que les fuites thermiques soient les mêmes. La différence des énergies électriques est égale à la différence des chaleurs reçues par les deux systèmes. Cette méthode différentielle permet la comparaison de leurs propriétés. Elle est tout particulièrement employée en microcalorimétrie.

V.9 Méthode des mélanges

Cette méthode a été longtemps la plus employée. Elle reste la plus commode pour la mesure des chaleurs massiques aux hautes températures, et des chaleurs de réaction.

Les calorimètres qu'elle utilise dérivent du calorimètre de Berthelot ; l'enveloppe du vase calorimétrique est souvent un vase de Dewar et le liquide calorimétrique est parfois remplacé par un solide (fig. V.6).

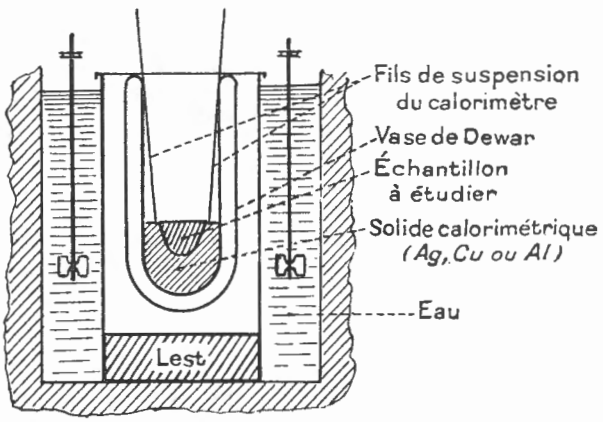


FIG. V.6. — *Calorimètre à solide (Jaeger).*

Pour amener un rapide équilibre de température, on donne à l'échantillon à étudier la même forme que la cavité creusée dans le solide calorimétrique. Les températures sont mesurées au moyen de thermocouples (non représentés).

Nous écrirons l'équation calorimétrique pour une mesure de chaleur massique de solide. Le corps à étudier de masse m, de chaleur massique inconnue c est longuement chauffé (une heure environ) dans une étuve à température constante t_0. Il est brusquement plongé (dans les expériences précises, ce transfert ne dure qu'une fraction de seconde) dans le calorimètre de *capacité calorifique totale* C, dont la température varie de t_1 à t_2; t_2 est, aussi, la température finale du corps.

L'équation s'écrit

$$mc(t_0 - t_2) = C(t_2 - t_1).$$

c est la chaleur massique *moyenne* entre t_2 et t_0; C est déterminé par une expérience préalable avec un corps de chaleur massique connue. Le facteur C diffère de la capacité calorifique du liquide, ou du solide, calorimétrique par suite de la variation de température du vase et des accessoires (thermomètre, agitateur) dont la capacité calorifique n'est pas calculable directement.

Le chauffage électrique de l'étuve permet d'en régler la température avec précision (de l'ordre de 0,1 °C à 1 000 °C). La température du calorimètre est mesurée au thermomètre à résistance, ou au thermocouple. Sa variation peut être connue à quelques dix-millièmes de degré près. La précision obtenue est de l'ordre de 10^{-3} (en valeur relative) pour les chaleurs massiques des solides.

V.10 Calorimétrie électrique par effet Joule

C'est la méthode la plus employée pour les mesures de chaleurs massiques et de chaleurs latentes de changement d'état, aux températures basses et moyennes.

Les calorimètres employés sont semblables aux précédents, mais ne nécessitent pas un système d'ouverture rapide pour l'introduction du corps. C'est là un des avantages de la méthode : le calorimètre restant clos, une des causes des fuites thermiques est éliminée.

Dans le cas d'une mesure de chaleur massique, la chaleur Q apportée par effet Joule sert à échauffer le corps de masse m, et le calorimètre de capacité calorifique C, de la température t_1 à la température t_2 :

$$Q = (C + mc)(t_2 - t_1).$$

Le terme C est déterminé, ici encore, par une expérience préalable. Q est calculée à partir des valeurs de la différence de potentiel V aux bornes de la résistance chauffante et de l'intensité I, mesurées (et souvent variables) en fonction du temps τ

$$Q = \int_{\tau_1}^{\tau_2} VI \, d\tau.$$

Si V et I sont respectivement en volts et en ampères, Q est trouvée en joules. Si on emploie la *calorie* comme unité calorimétrique; il faut alors écrire

$$Q = \frac{1}{4{,}185\ 5} \int_{\tau_1}^{\tau_2} VI \, d\tau \qquad \text{(Q en calories).}$$

La mesure des températures est faite au thermomètre à résistance (la résistance de chauffage peut être utilisée), ou au thermocouple.

La précision des mesures électriques est très bonne. Une incertitude relative inférieure à 10^{-3} est réalisable pour les chaleurs massiques.

La calorimétrie électrique se prête bien à la réalisation de calorimètres adiabatiques. On chauffe alors parallèlement le calorimètre et l'enceinte extérieure.

La mesure des chaleurs massiques des gaz à pression constante peut être effectuée avec un calorimètre isotherme. Le gaz parcourt un serpentin et s'échauffe dans le calorimètre. On compense par chauffage électrique la chaleur ainsi emportée. La mesure est faite quand l'état de régime est atteint.

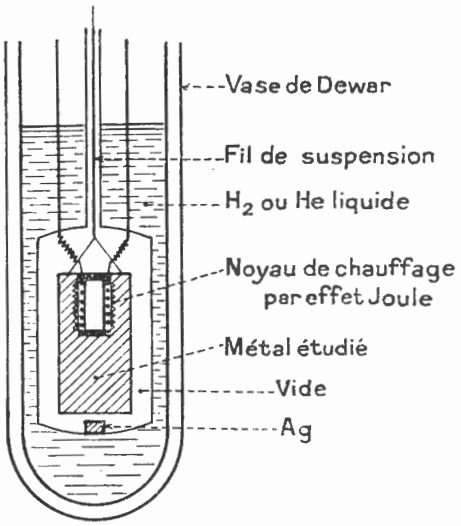


FIG. V.7. — *Calorimètre de Nernst (Modèle de Keesom,* 1934).

Le bloc de métal dont on détermine la chaleur massique est d'abord amené à la température du liquide extérieur (H_2 ou He) par l'intermédiaire du morceau d'argent. Il est ensuite suspendu dans le vide. La résistance de chauffage peut en même temps servir de thermomètre. On peut étudier divers métaux au moyen du même noyau de chauffage qui est vissé dans le bloc métallique. Le dispositif sert aux mesures calorimétriques, aux *très basses températures.*

V.11 Calorimétrie par changement d'état

Le type des calorimètres à changement d'état est le *calorimètre à glace de Bunsen,* dont la figure (V.8) représente une réalisation moderne.

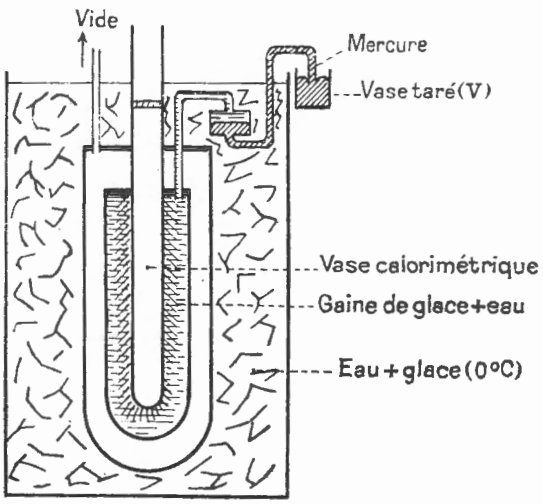


FIG. V.8. — *Calorimètre de Bunsen.*

On forme, par vaporisation d'un liquide volatil, un manchon de glace autour du vase central. Pour mesurer la chaleur massique d'un solide ou d'un liquide, on en introduit une masse m à température connue t dans le calorimètre (qui contiendra un liquide et un agitateur, si on mesure la chaleur massique d'un solide). Le corps se refroidit jusqu'à 0 °C en faisant fondre une quantité de glace proportionnelle à la chaleur qu'il perd (c est la chaleur massique moyenne entre 0 et t) :

$$Q = mct.$$

Cette quantité est elle-même proportionnelle à la variation de masse du mercure du vase V.

L'appareil est étalonné au moyen d'un corps de chaleur massique connue, ou mieux, par passage d'un courant dans une résistance plongeant dans le vase central.

La précision est comparable à celle de la méthode des mélanges.

V.12 Microcalorimétrie

La microcalorimétrie se distingue de la macrocalorimétrie, non seulement par l'ordre de grandeur des quantités de chaleur mesurées, mais aussi par les méthodes mêmes de mesure. Alors que les fuites thermiques sont un terme correctif relativement faible en macrocalorimétrie, elles sont souvent un terme important en microcalorimétrie, car le petit volume des calorimètres leur donne relativement une surface extérieure plus grande.

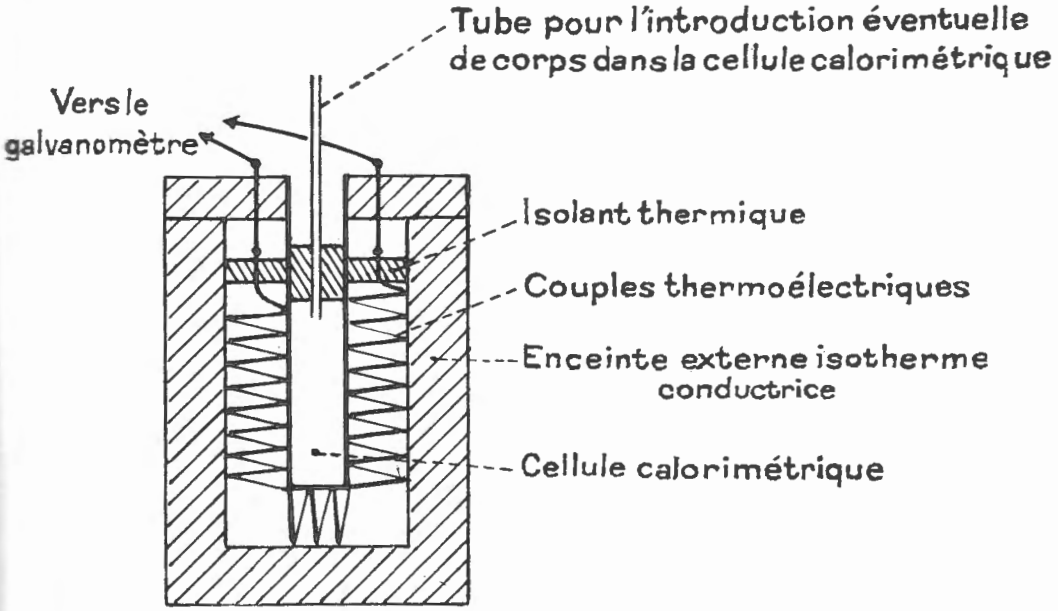


FIG. V.9. — *Microcalorimètre de Calvet.*

La figure représente une cellule calorimétrique. Celle-ci est placée dans un thermostat qui maintient l'enceinte extérieure à température constante. Ce thermostat contient aussi le galvanomètre de mesure de la f.é.m. des couples pour éviter l'introduction de f.é.m. parasites. La partie extérieure de la cellule et la partie intérieure de l'enceinte externe sont recouvertes d'une mince couche d'isolant électrique pour éviter de court-circuiter ces couples.

Le problème de la mesure des fuites thermiques a été résolu de la manière suivante dans le calorimètre de Calvet, dérivé d'un calorimètre beaucoup plus simple dû à Tian. Le vase de cellule calorimétrique a la forme d'un cylindre de quelques centimètres de hauteur et d'un diamètre un peu plus faible (exemple $h = 7$ cm, $\varnothing = 1{,}5$ cm). Cette cellule n'est pas isotherme puisqu'on ne peut pas agiter (la chaleur d'agitation ne serait pas négligeable). Elle est reliée à l'enveloppe par des couples thermoélectriques régulièrement répartis, dont l'une des soudures est en contact avec le vase calorimétrique, l'autre avec l'enceinte extérieure. **Les fuites thermiques par unité de temps** (puissance de fuite) sur un élément du calorimètre sont proportionnelles à la différence des températures, donc à la force électromotrice du couple qui le joint à l'élément correspondant de l'enceinte. L'addition des fuites thermiques s'obtient en mettant tous les couples en série. Un étalonnage préalable, fait sur un régime permanent, obtenu en chauffant le calorimètre par effet Joule (ou par effet Peltier) donne le coefficient de proportionnalité.

Pour déterminer les fuites thermiques on enregistre les variations, en fonction du temps, de la force électromotrice totale, qui est proportionnelle à la puissance de fuite. On calcule ensuite l'aire limitée par la courbe.

Aux températures basses et moyennes, on utilise des couples fer-constantan ; aux températures élevées (on peut dépasser 1 000 °C) des couples platine-platine rhodié.

Nous citerons deux exemples d'emploi de l'appareil.

V.13 Mesure de la chaleur massique d'un liquide ou d'un solide par microcalorimétrie

On chauffe, par effet Joule, au moyen d'une résistance régulièrement bobinée autour de la cellule qui contient le solide ou le liquide à une température légèrement supérieure à celle de l'enceinte. Quand l'état d'équilibre est établi, la puissance électrique et la puissance de fuite sont constantes et égales ; la température de la cellule calorimétrique est, elle aussi, constante. Elle est d'ailleurs uniforme à cause de la régularité du bobinage de la résistance (la température de la surface est constante et, s'il y avait des différences de température avec l'intérieur les échanges de chaleur qui en résulteraient feraient varier la température). Remarquons que la valeur de cette température ne dépend que de la puissance électrique pour une valeur donnée de celle de l'enceinte puisque la puissance de fuite ne dépend que de la différence des températures.

On supprime alors le chauffage et on détermine comme nous l'avons indiqué plus haut la chaleur perdue jusqu'au retour à l'état d'équilibre thermique entre la cellule et l'enceinte. On fait trois expériences successives avec une même puissance électrique, donc une même différence θ des températures initiales. Dans la première, le calorimètre contient une masse m du corps étudié de chaleur massique c ; dans les deux autres des masses m_1 et m_2 d'un corps de chaleur massique connue c_0 (de l'eau par exemple).

Soient Q, Q_1, Q_2 les fuites thermiques totales et C la capacité calorifique du calorimètre vide (y compris la résistance de chauffage). Les équations s'écrivent :

$$Q = (m\,c + C)\theta$$
$$Q_1 = (m_1\,c_0 + C)\theta$$
$$Q_2 = (m_2\,c_0 + C)\theta.$$

on obtient donc trois équations à trois inconnues (c, C, θ). On remarquera qu'on ne mesure pas directement θ, qui est très faible (quelques millièmes de degré) et difficilement mesurable avec précision.

La *précision* atteinte est du même ordre qu'en macrocalorimétrie (10^{-3} en valeur relative). Mais l'opération ne nécessite que de petites quantités de corps (quelques grammes). La *sensibilité* du microcalorimètre est énorme.

V.14 Montage différentiel avec compensation

Quand les dégagements de chaleur sont très lents (quelques heures ou même quelques jours), il est difficile de maintenir rigoureusement constante, au cours du temps, la température de l'enceinte extérieure. Or les échanges thermiques se font toujours avec un certain « retard », ce qui est gênant en thermocinétique.

On associe alors, en opposition, les éléments des couples thermoélectriques de la cellule où se produit le phénomène à étudier, et d'une cellule-témoin identique, placée dans la même position par rapport à l'enceinte extérieure (on utilise des montages présentant un plan de symétrie), et dans laquelle ne se produit aucun phénomène thermique. La force électromotrice de l'ensemble donne la différence des puissances de fuite. On compense par effet Peltier (parfois par effet Joule) la chaleur mise en jeu dans la première cellule. Il suffit de vérifier que la force électromotrice totale est nulle pour être sûr que les fuites thermiques sont égales et que la chaleur à mesurer est exactement compensée dans le premier calorimètre, puisqu'aucun phénomène ne se produit dans le second. Il subsiste en réalité une légère fuite qui se comporte comme un terme correctif. On remarquera encore qu'aucune mesure de température n'est nécessaire.

Cette méthode permet la mesure de débits de chaleur très faibles, la limite de sensibilité est de l'ordre du μW; la précision atteint 10^{-2} calorie par heure. La fidélité est suffisante pour permettre des mesures durant plusieurs jours. On l'a appliquée à des mesures de chaleur d'hydratation (prise de ciments) et d'estérification lentes. Elle permet la mesure des chaleurs mises en jeu en biologie (germination de graines, chaleur dégagée par des insectes, par des bactéries).

EXERCICES

V.1. — Du phosphore liquide est placé dans un récipient ouvert à l'atmosphère (pression constante). On abaisse progressivement sa température jusqu'en dessous de la température normale de solidification, sans provoquer d'apparition du solide (liquide surfondu). Calculer la chaleur latente massique de fusion du phosphore à la température t du phosphore surfondu.

On donne :

Température normale de fusion 44 °C,

Chaleur massique du phosphore liquide 1,05 J . g^{-1} . $°C^{-1}$,

Chaleur massique du phosphore solide 0,84 J . g^{-1} . $°C^{-1}$,

Chaleur latente massique de fusion à 44 °C 18,4 J . g^{-1}.

En dessous de quelle température faut-il amener le liquide surfondu pour qu'en provoquant la solidification, la masse entière du liquide se prenne à l'état solide ?

V.2. — Calculer les variations d'énergie interne et d'enthalpie d'un gramme d'eau qu'on vaporise à pression constante (1 atm) à 100 °C. On donne la chaleur latente massique de vaporisation L = 2 255 J . g^{-1}. On assimile la vapeur à un gaz parfait. En déduire la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer un gramme d'eau de l'état liquide à 0 °C, à l'état vapeur à 100 °C (pression 1 atm), dans un récipient de volume constant. On négligera la quantité d'eau vaporisée dans le récipient à 0 °C, et on admettra que la chaleur massique de l'eau liquide est de 4,19 J . g^{-1} . $°C^{-1}$.

V.3. — Un calorimètre de capacité calorifique 420 J . $°C^{-1}$ contient un litre de solution de soude normale à la température de 15 °C. On y fait couler une solution d'acide sulfurique normal au débit de 5 cm^3 . s^{-1}, et à la température de 10 °C. Le mélange est rendu constamment homogène. Établir la loi de variation de la température en fonction du temps. Quelle est la température maximale atteinte ? On assimilera les solutions qui interviennent dans le problème à de l'eau pure du point de vue des propriétés physiques (masse volumique 1 g . cm^{-3}; chaleur massique 4,2 J . g^{-1} . $°C^{-1}$). La chaleur de la réaction de salification est de 57,3 k J par mole d'eau formée.

V.4. — Un calorimètre de capacité calorifique totale C (y compris celle des corps qui y sont contenus) dont la température initiale est t_0 se refroidit par fuite thermique. La puissance de fuite est proportionnelle à l'écart entre la température t du calorimètre à chaque instant et la température extérieure constante t_e. Établir la loi de variation de t en fonction du temps τ, de la capacité calorifique C, du coefficient de proportionnalité a de la puissance de fuite, et des températures t_0 et t_e.

A. N. $C = 800$ J . °C^{-1}; $t_0 = 20$ °C, $t_e = 10$ °C; au bout d'une minute la température est 19,5 °C. Calculer le temps au bout duquel elle sera 15 °C.

V.5. — Un calorimètre de capacité calorifique C est traversé par un serpentin de très faible volume parcouru par un gaz qui entre à la température constante t_1 et sort à la température t du calorimètre. Le débit du gaz est n (masse par unité de temps), sa chaleur massique à pression constante (conditions de l'expérience) est c_p. La température initiale du calorimètre est t_0. Établir la loi de variation de la température du calorimètre en fonction du temps.

A. N. $C = 1\,200$ J . °C^{-1}, $n = 1$ g . s^{-1}, $c_p = 1{,}01$ J . g^{-1} . °C^{-1}; $t_1 = 40{,}0$ °C, $t_0 = 20{,}0$ °C. Au bout de combien de temps la température du calorimètre sera-t-elle 39,9 °C ?

V.6. — Calculer la sensibilité en calories d'un calorimètre à glace. La masse de mercure mesurée est déterminée à 0,01 g près. La chaleur massique de fusion de la glace est de 333 J . g^{-1}. La densité de la glace par rapport à l'eau est 0,92.

V.7. — Un calorimètre a pour capacité calorifique totale 2 140 J . °C^{-1} y compris celle de l'eau qui y est contenue. Sa température initiale est de 18°.

a) On y verse à la température de 100°, 200 g d'un liquide de chaleur massique 1,76 J . g^{-1} . °C^{-1}. Quelle est la température d'équilibre ? Il n'y a pas de fuite thermique.

b) On immerge dans le calorimètre un serpentin de volume intérieur négligeable et on enlève de l'eau pour ramener la capacité calorifique totale du calorimètre à 2 140 J . °C^{-1}. On fait alors circuler dans le serpentin le liquide précédent au débit de 2 grammes par seconde. Il entre à la température de 100° et sort à la température du calorimètre. Déterminer la variation de la température t du calorimètre en fonction du temps τ, la température initiale étant 18°. Quelle est la température du calorimètre quand 200 g du corps l'ont traversé ?

c) Dans le cas de la deuxième question on suppose que le calorimètre perd par fuite thermique une quantité de chaleur proportionnelle au temps et à l'écart de température avec l'extérieur, soit 0,20 joule par seconde et par degré d'écart. Montrer que, lorsque le liquide parcourt le serpentin, la température du calorimètre tend vers une limite que l'on calculera. La température extérieure est de 16°.

V.8. — Pour mesurer la chaleur massique c (à pression constante) d'un gaz on utilise un calorimètre de Berthelot contenant de l'eau, dans laquelle est immergé un serpentin métallique : ce dernier est relié d'un côté, par un tube mauvais conducteur de la chaleur, à un autre serpentin métallique placé dans une étuve E; de l'autre côté, il débouche dans l'atmosphère. Le calorimètre contient en outre les accessoires habituels, agitateur et thermomètre.

1) On veut mesurer d'abord la capacité calorifique totale M du calorimètre et de son contenu, c'est-à-dire tel qu'il sera utilisé ensuite pour la mesure de c; à cet effet, on immerge dans le calorimètre une résistance électrique dont la valeur, indépendante de la température, est 232,4 Ω. La température ambiante et celle de l'étuve E étant 15 °C et aucun courant gazeux ne passant dans le serpentin, on envoie dans la résistance un courant constant de 0,5 A, en agitant : on constate alors qu'en un temps de 13 mn 18 s, la température du calorimètre s'élève de 14 °C à 16 °C, la variation de température étant d'ailleurs, dans cet intervalle, pratiquement une fonction linéaire du temps. En déduire la capacité calorifique totale M du calorimètre; pour permettre de tenir compte de la résistance introduite, on indique que sa capacité calorifique est 272 J . °C^{-1}.

2) Pour mesurer la chaleur massique c de l'air, on effectue les deux opérations suivantes *a*) et *b*), la température ambiante étant 15 °C :

a) L'étuve E est maintenue à 200 °C; un courant d'air passe avec un débit constant de 12 l/mn, mesuré dans les conditions normales, de l'étuve où il prend la température de celle-ci, au calorimètre, dont il prend à chaque instant la température, avant de déboucher dans l'atmosphère; la température du calorimètre passe ainsi de 14 °C à 16 °C en 14 mn 24 s. Utiliser ces données pour calculer une valeur numérique de c pour l'air et préciser quelle est la chaleur massique moyenne ainsi déterminée. On donne la masse du litre d'air dans les conditions normales : 1,293 g.

b) L'étuve étant toujours à 200 °C, on fait une nouvelle expérience avec un débit d'air moitié moindre que dans l'opération précédente; le calorimètre passe cette fois de 14 °C à 16 °C en 26 mn 24 s. Que peut-on conclure de la comparaison des deux expériences ? Utiliser ces résultats pour calculer numériquement une valeur corrigée de c pour l'air, en précisant toutefois quelles hypothèses on doit faire sur les fuites thermiques du calorimètre pour que le calcul soit possible.

3) L'étuve E, dans laquelle l'air circule avant de passer dans le calorimètre, est maintenue malgré le passage de l'air, à une température fixe par effet Joule dans une résistance utilisant une puissance électrique constante : l'air entre ainsi dans l'étuve à la température de 15 °C et en sort à la température fixe de l'étuve. Montrer que si on connaît les puissances électriques P et P′ fournies à l'étuve E au cours de deux expériences analogues aux expériences *a*) et *b*) précédemment décrites, on peut, par un raisonnement analogue à celui fait en 2) *b*), déterminer la chaleur massique de l'air. En particulier, on répète les expériences *a*) et *b*) mais en maintenant l'étuve E à la température de 500 °C, le débit d'air étant ici encore de 12 l/mn pour *a*) et de 6 l/mn pour *b*); on constate alors que les puissances fournies à l'étuve sont respectivement $P_1 = 143{,}0$ W et $P'_1 = 74{,}85$ W. En déduire une valeur numérique de c pour l'air.

4) On veut utiliser les résultats des déterminations de c faites pour l'air dans les parties 2 et 3 pour obtenir une expression de la chaleur massique de l'air à pression constante, vraie à t °C en fonction de t, en admettant que son expression est de la forme $c_t = a + bt$; calculer numériquement les coefficients a et b. Déterminer aussi l'expression en fonction de t de la quantité de chaleur Q_{15}^{t} nécessaire pour échauffer, sous pression constante de 1 atmosphère, 1 g d'air de 15 °C à t °C.

(*Mines*)

V.9 Étude d'un microcalorimètre

Un microcalorimètre est un appareil destiné à l'enregistrement des débits de chaleur très faibles qui accompagnent les phénomènes physiques ou chimiques lents. Il comprend une cellule C, en cuivre ou en argent, en forme de cylindre long et étroit, dans laquelle se produit le phénomène thermique à étudier, entourée de toutes parts par une très grosse masse de cuivre maintenue à température constante et appelée enceinte externe. Les écarts de température entre la cellule et l'enceinte externe sont mesurés à l'aide d'un grand nombre de couples thermoélectriques, montés en série, dont les soudures sont en contact thermique avec la cellule et avec l'enceinte externe mais sont électriquement isolées de l'une et de l'autre. L'ensemble de ces couples constitue une pile thermoélectrique dont la force électromotrice, somme des forces électromotrices de chaque couple pris séparément, est proportionnelle à la différence de température, toujours petite, entre la cellule et l'enceinte externe. Cette pile débite un faible courant électrique dans un galvanomètre G muni d'un dispositif enregistreur de la déviation du spot. On négligera les effets calorifiques produits par ce courant dans le circuit électrique. Dans ce calorimètre, des fuites de chaleur de la cellule vers l'enceinte externe ont lieu par rayonnement et convection et par conductivité thermique le long des fils des couples thermoélectriques. Elles ne sont jamais négligeables. On les supposera proportionnelles à la différence de température entre la cellule et l'enceinte externe.

Soient :

θ_i, la température, supposée uniforme, de la cellule C,

θ_e, la température, supposée uniforme et constante, de l'enceinte externe,

$W(t)$, la puissance calorifique, généralement variable, dégagée à un instant donné t dans la cellule par le phénomène à étudier,

μ, la capacité calorifique de la cellule, y compris son contenu,

P, la quantité de chaleur perdue par la cellule par unité de temps, du fait des fuites thermiques, pour $\theta_i - \theta_e = 1$ degré,

Δ, la déviation du spot du galvanomètre sur l'enregistreur,

g, le rapport

$$\frac{\Delta}{\theta_i - \theta_e}$$

On supposera toujours négligeable l'inertie de l'équipage mobile du galvanomètre.

1) Établir l'équation différentielle qui relie les deux fonctions du temps Δ et $W(t)$ par l'intermédiaire des paramètres P, μ, g.

2) La cellule contient un liquide L_1 et une ampoule scellée remplie d'un liquide L_2. On se propose de mesurer la chaleur dégagée par le mélange de ces deux liquides. L'appareil étant en équilibre thermique, on provoque le bris de l'ampoule. On enregistre, en fonction du temps, la courbe de la déviation Δ du galvanomètre, jusqu'au moment où, l'appareil ayant pratiquement retrouvé son équilibre thermique, le galvanomètre revient au zéro. P, μ, g étant supposés connus, comment déduira-t-on la quantité de chaleur cherchée de la courbe enregistrée ?

3) On donne :

n, le nombre des couples thermoélectriques,

E, la force électromotrice produite par chacun d'eux pour $\theta_i - \theta_e = 1$ degré,

R_0, la résistance du circuit, galvanomètre compris,

i, l'intensité de courant qui provoque une déviation du spot de 1 mm sur l'enregistreur.

Calculer g.

Application numérique : $n = 100$; $E = 50 \cdot 10^{-6}$ volts/degré; $R_0 = 100$ ohms; $i = 10^{-2}$ ampère.

4) A l'aide d'une résistance introduite dans la cellule, on y dégage par effet Joule une puissance calorifique W connue et constante. Au bout d'un temps assez long, la déviation du galvanomètre prend une valeur constante Δ_0. On coupe alors le courant de chauffage et l'on enregistre, en fonction du temps, le retour au zéro du galvanomètre. On constate que l'amplitude de sa déviation diminue de moitié en un temps t_0.

a) Déterminer la déviation du galvanomètre en fonction du temps, pendant la période de chauffage d'une part, pendant la période de refroidissement d'autre part.

b) Calculer P et μ en fonction de W, t_0, Δ_0 et g.

Application numérique : g ayant la valeur précédemment calculée, on donne : $W = 2 \cdot 10^{-3}$ J . s^{-1}; $\Delta_0 = 250$ mm; $t_0 = 1\,000$ s.

On prendra $\text{Log}_e\ 2 = 0{,}693$.

5) L'appareil ayant repris son équilibre thermique, on suppose maintenant que la puissance W est débitée dans la cellule pendant un temps t_1 relativement court (l'inertie du galvanomètre n'étant plus négligée).

a) Posant $\frac{\mu}{P} = \tau$, montrer que si t_1 est suffisamment petit devant τ, la déviation maximale du galvanomètre est sensiblement proportionnelle à la quantité de chaleur dégagée.

En déduire une méthode de mesure de $\frac{\mu}{g}$ et de $\frac{P}{g}$.

b) Soit λ la limite supérieure de $\frac{t_1}{\tau}$ jusqu'à laquelle la proportionnalité démon-

trée ci-dessus reste vérifiée avec une précision de 1 %; calculer une première approximation de cette limite sous la forme d'un nombre entier de centièmes, et vérifier que la valeur ainsi trouvée est exacte à moins de 1 % près par défaut.

(Ponts et chaussées)

V.10.

1) Soit un milieu matériel conducteur de la chaleur. Nous supposerons que la température absolue T n'est fonction que du temps τ et de la coordonnée d'espace x, soit $T(x, \tau)$: à un instant donné, la température est donc la même en tous les points d'un plan $x =$ constante.

Une surface d'aire S d'un tel plan est traversée, dans un temps $d\tau$, par une quantité de chaleur

$$\delta q = -k\,S\,\frac{\partial T}{\partial x}\,d\tau$$

où k est la conductibilité thermique du milieu.

Montrer que si c est la capacité calorifique massique du milieu et ρ sa masse volumique, on a :

$$\rho c\,\frac{\partial T}{\partial \tau} = k\,\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

Quel est par suite le type de variation de T avec x si c peut être considéré comme négligeable ?

2) Considérons un lac où l'eau liquide est en permanence à la température de congélation T_i. Il est surplombé par de l'air à la température T_A invariable ($T_A < T_i$). Libre de glace à l'instant initial $\tau = 0$, le lac se couvre progressivement d'une couche de glace dont l'épaisseur à l'instant τ est $l(\tau)$.

La glace a une masse volumique ρ, une conductibilité thermique k, une capacité calorifique négligeable, une chaleur de solidification L. La chaleur dégagée par la solidification à l'interface eau liquide-glace est conduite à travers la glace vers la surface de celle-ci dont on désigne la température par $T_0(\tau)$. Une aire S de cette surface, dans l'intervalle de temps τ, $\tau + d\tau$, libère dans l'atmosphère une quantité de chaleur

$$\delta q = -h\,[T_A - T_0(\tau)]\,S\,d\tau.$$

Déterminer la fonction $l(\tau)$. Exprimer $T_0(\tau)$ en fonction de l et des constantes du problème.

A. N. $T_i = 273$ K; $T_A = 253$ K; $L = 333$ J . g^{-1}; $\rho = 0{,}9$ g cm^{-3}; $k =$ 25 J . (heure)$^{-1}$ cm^{-1} K^{-1}; $h = 2{,}5$ J (heure)$^{-1}$ cm^{-2} K^{-1}.

Construire $l(\tau)$ pour $0 < \tau < 5$ heures.

Préciser :

— le temps nécessaire à la formation de 1 cm de glace,

— la température superficielle T_0 de la glace au bout de ce temps,

— le temps nécessaire pour que T_0 ne diffère plus que de 1 K de sa valeur limite.

CHAPITRE VI

GAZ PARFAITS

A. — PROPRIÉTÉS THERMOÉLASTIQUES

VI.1 Équation d'état

C'est la relation qui lie la pression p, le volume V, la température T d'un gaz parfait. Le produit pV est proportionnel à la température et au nombre n de moles du gaz (pur ou non) (**IV.**5 et 6) :

$$\boxed{\frac{pV}{nT} = R} \quad \textbf{(Équation d'état)}$$

R est une constante indépendante de la masse et de la nature du gaz. On l'appelle **constante molaire des gaz parfaits.** Sa valeur est déterminée par l'expérience. On trouve en unités (S.I.)

$$R = 8{,}314\,48\ J\,.\,mol^{-1}\,.\,K^{-1}.$$

Si l'on mesure les volumes en décimètres cubes (litres) et les pressions en atmosphères :

$$1\ dm^3\ atm = 10^{-3} \cdot 1{,}013\,25 \cdot 10^5 = 1{,}013\,25 \cdot 10^2\ J$$

et $$R = \frac{8{,}314\,48}{1{,}013\,25 \cdot 10^2} = 0{,}082\,057\,5\ dm^3 \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}.$$

En cal · mol^{-1} · K^{-1}

$$R = \frac{8{,}314\,48}{4{,}185\,5} = 1{,}986\,50 \simeq 2\ cal\,.\,mol^{-1}\,.\,K^{-1}.$$

Le rapport $k = \dfrac{R}{\mathcal{N}}$, $\mathcal{N}$ étant le nombre d'Avogadro, porte le nom de *constante de Boltzmann.* Elle vaut $1{,}380\,66 \cdot 10^{-23}$ unités S.I.

VI.2 Volumique molaire normal d'un gaz parfait

C'est *le volume d'une mole, à 0 °C sous la pression d'une atmosphère normale.* Il est **indépendant** de la nature du gaz, et vaut

$$V_0 = \frac{RT_0}{p_0} = \frac{8{,}314\,48 \cdot 273{,}15}{1{,}013\,25 \cdot 10^5} = 2{,}241\,40 \cdot 10^{-2}\ m^3\ (22{,}414\,0\ \text{litres}).$$

On comparera cette valeur à celles données pour les gaz réels dans le tableau IV.3.

Remarque

● En introduisant la masse m du gaz et sa masse molaire M, le nombre de moles est :

$$n = \frac{m}{M}.$$

L'équation d'état s'écrit :

$$pV = \frac{m}{M}RT.$$

VI.3 Masse volumique d'un gaz parfait

La masse volumique s'écrit, par définition :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{Mp}{RT}.$$

Pour un gaz donné, elle est donc proportionnelle à sa pression et inversement proportionnelle à sa température absolue.

Si ρ_0 est la masse volumique dans les conditions (p_0, T_0), la masse volumique ρ du même gaz dans les conditions (p, T), s'écrira :

$$\rho = \rho_0 \frac{p}{p_0} \frac{T_0}{T}.$$

Cette relation permet, par exemple, le calcul de la masse volumique dans des conditions quelconques, à partir de la masse volumique normale.

VI.4 Densité d'un gaz par rapport à un autre

Par définition, la densité d'un gaz A par rapport à un gaz B est le quotient de la masse d'un volume du gaz A par la masse d'un égal volume du gaz B, les volumes étant pris dans les mêmes conditions de température et de pression.

C'est donc également le quotient de la masse volumique de A par la masse volumique de B.

ρ et ρ' étant les masses volumiques respectives dans les conditions (p, T), des deux gaz parfaits de masses molaires respectives M et M', on peut écrire

$$\begin{cases} \rho = \dfrac{Mp}{RT} \\ \rho' = \dfrac{M'p}{RT}. \end{cases}$$

La densité du premier gaz par rapport au second gaz est :

$$d = \frac{\rho}{\rho'} = \frac{M}{M'}.$$

La densité ne dépend pas des conditions de température et de pression; *elle est égale au rapport des masses molaires.*

En particulier, la densité par rapport à l'air (ou plus exactement au gaz parfait associé à l'air) est :

$$d_a = \frac{M}{29} \qquad \text{(M étant mesurée en } \textit{grammes}\text{)}.$$

Elle est proportionnelle à la masse molaire du gaz.

VI.5 Mélanges de gaz parfaits

Lorsqu'on mélange deux gaz réels qui ne réagissent pas chimiquement l'un sur l'autre, le nombre de molécules du mélange est la somme des nombres de molécules des deux gaz. Il en est de même pour les gaz parfaits associés.

Le mélange de deux gaz parfaits est un gaz parfait dont le nombre de moles est la somme des nombre de moles des gaz mélangés.

Raisonnons, pour simplifier l'écriture, sur deux gaz. Soient respectivement

$$\begin{cases} p_1, V_1, T_1, n_1, \\ p_2, V_2, T_2, n_2, \\ p, V, T, n = n_1 + n_2, \end{cases}$$

les pressions, volumes, températures absolues et nombres de moles des deux gaz, et du mélange.

L'équation d'état s'écrit

pour le premier gaz $\quad \dfrac{p_1 V_1}{T_1} = n_1 R,$

pour le deuxième gaz $\quad \dfrac{p_2 V_2}{T_2} = n_2 R,$

pour le mélange $\quad \dfrac{pV}{T} = nR = (n_1 + n_2)R. \qquad (1)$

Il en résulte

$$\boxed{\frac{pV}{T} = \frac{p_1 V_1}{T_1} + \frac{p_2 V_2}{T_2}} \qquad (2)$$

VI.6 Cas particuliers

- 1) Si le mélange est réalisé de façon que

$$p = p_1 = p_2$$
$$T = T_1 = T_2$$

l'équation (2) s'écrit :

$$V = V_1 + V_2.$$

V_1 et V_2 s'appellent les volumes partiels des gaz dans le mélange; un mélange de gaz peut toujours être obtenu de cette manière. *Le volume partiel d'un des gaz est le volume qu'il occuperait à la pression et à la température du mélange.* Le volume total est égal à la *somme* des volumes partiels.

- 2) Si le mélange est réalisé de façon que

$$V = V_1 = V_2$$
$$T = T_1 = T_2$$

l'équation (2) s'écrit

$$p = p_1 + p_2.$$

p_1 et p_2 sont les pressions partielles des gaz dans le mélange. De même que ci-dessus, on appellera *pression partielle d'un gaz la pression que prendrait ce gaz s'il occupait le volume total du mélange à la même température.* La pression totale est la *somme* des pressions partielles. Ce résultat constitue **la loi de Dalton** (énoncée par *Dalton* en 1801).

B. — PROPRIÉTÉS ÉNERGÉTIQUES

VI.7 Énergie interne d'un gaz parfait : loi de Joule

Joule a vérifié expérimentalement la LOI suivante :

L'énergie interne d'un gaz réel dépend peu de sa pression à une température donnée.

Nous admettrons que, pour un gaz parfait, **la loi devient rigoureuse.**

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température.

Diverses expériences permettent de vérifier la loi de Joule pour les gaz réels. Nous en citerons seulement deux, qui sont des vérifications directes :

- la détente de *Joule-Gay-Lussac*,
- la détente de *Joule-Thomson*.

VI.8 Détente de Joule - Gay-Lussac

L'expérience a été faite de différentes manières :

par *Gay-Lussac* (1806), qui ne cherchait d'ailleurs pas une propriété de l'énergie interne (puisque c'est Joule qui a introduit plus tard cette notion);

par *Joule* (1845);

par *Hirn* (1865).

Le principe en est le suivant. Deux récipients peuvent être mis en communication par ouverture d'un robinet. Le premier contient un gaz comprimé, l'autre est vide. On ouvre le robinet : *le gaz se détend*. La transformation doit être adiabatique. L'équilibre mécanique est réalisé presque instantanément; l'équilibre thermique est plus long à s'établir. On cherche à déterminer la température finale quand cet équilibre est atteint.

La détente ainsi réalisée est irréversible (voir **VIII.** 1 et 2).

Dans l'expérience de *Hirn*, qui est la seule précise, les deux récipients étaient séparés par une paroi de verre qu'on brisait, et la température finale était déterminée par une mesure de pression à l'équilibre mécanique (pour éviter des échanges de chaleur avec l'extérieur).

On constate pour tous les gaz réels un *léger abaissement* de température (la seule exception, à la température ordinaire, est celle de l'hélium, qui n'avait pas encore été découvert en 1865).

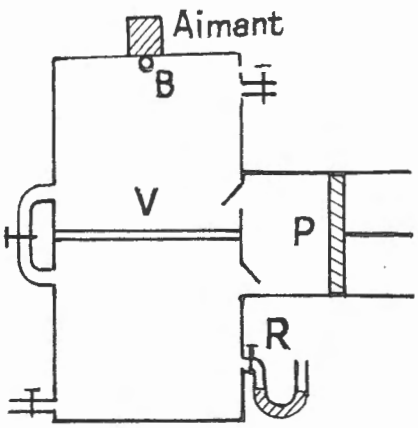


FIG. VI.1. — *Expérience de Hirn.*

Les deux parties du récipient ont même volume et sont emplies de gaz à la même pression et à la même température. Au moyen de la pompe P on refoule tout le gaz dans la partie supérieure. On attend que l'équilibre de température avec l'extérieur se rétablisse. On casse alors la vitre V, en laissant tomber la bille B, initialement retenue par un aimant. L'équilibre mécanique s'établit instantanément. On mesure la pression en ouvrant le robinet R.

Nous **admettrons** que, pour un *gaz parfait*, **la température finale est égale à la température initiale.**

La détente est adiabatique : il n'y a pas d'échange de chaleur avec le milieu extérieur. Le volume total des deux récipients reste constant : le gaz n'échange pas non plus de travail. *La détente a donc lieu à énergie interne constante.* Or, au cours de l'expérience, la pression a varié tandis que la température est restée constante. Donc :

A température constante l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend pas de sa pression.

VI.9 Détente de Joule - Thomson

C'est une détente lente à travers une paroi poreuse. Elle a été réalisée par *Joule* et *Thomson* (lord *Kelvin*) en 1852. Le gaz s'écoule dans un tube imperméable à la chaleur, à travers une paroi poreuse (bourre de coton, verre fritté); on peut aussi effectuer la détente à l'aide d'un robinet à pointeau.

Quand un régime stationnaire est établi, la pression est uniforme (puisque l'écoulement est lent) de part et d'autre de la paroi poreuse, et c'est la différence entre les deux pressions qui provoque l'écoulement. On mesure les températures t_1 à l'amont et t_2 à l'aval. L'expérience permet de constater aux températures ordinaires et aux faibles pressions une *légère diminution* de température, sauf pour l'hydrogène et l'hélium. **Nous admettrons** que cet écart **serait nul** pour un gaz *parfait.*

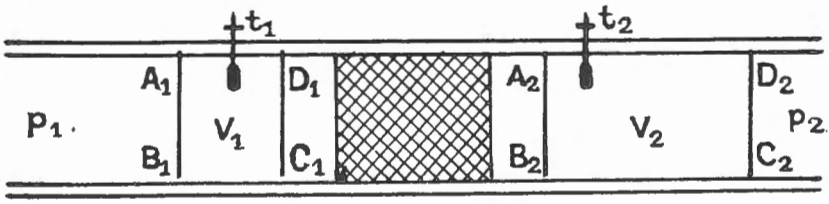


FIG. VI.2. — *Détente de Joule-Thomson.*

● Considérons une tranche $A_1B_1C_1D_1$ de gaz dans la partie amont, de volume V_1 à la pression p_1 qui, après traversée de la paroi poreuse, est venue en $A_2B_2C_2D_2$ où son volume est $V_2 > V_1$ et sa pression $p_2 < p_1$. Pour calculer la variation d'énergie interne $U_2 - U_1$ nous pouvons ajouter aux deux volumes le volume $C_1B_2A_2D_1$ dont, en régime stationnaire, l'énergie interne reste constante (même si le gaz, dans la paroi poreuse, n est pas en état d'équilibre, cette énergie interne reste définie). L'expression $U_2 - U_1$ est donc aussi la variation d'énergie interne du gaz qui passe de la position $A_1B_1B_2A_2$ à $D_1C_1C_2D_2$. *Cette transformation est adiabatique, mais se fait avec échange de travail.* Du côté gauche, quand A_1B_1 vient en C_1D_1 le gaz *reçoit* un travail égal au produit de la pression p_1, par le volume balayé, qui est V_1; soit p_1V_1. De même, du côté droit, le gaz *fournit* un travail (qui doit être compté négativement); il vaut $-p_2V_2$. Au total, le travail

$$W = p_1 V_1 - p_2 V_2.$$

● La variation d'énergie interne

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2.$$

Soit :

$$\boxed{U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1}$$

● La transformation se fait à **enthalpie constante** :

$$H_2 = H_1.$$

● Si, pour un gaz parfait $t_2 = t_1$, on a $p_1 V_1 = p_2 V_2$. L'énergie interne $U_2 = U_1$. **Elle ne dépend donc pas de la pression, la température restant constante.**

● La variation de température lors d'une détente de *Joule-Thomson* est beaucoup plus facile à mesurer avec précision que lors d'une détente de *Joule-Gay-Lussac*. Elle permet, indirectement, de déterminer les variations d'énergie interne des gaz réels, quand on connaît le réseau d'isothermes.

TABLEAU VI.1. — *Variation de température par détente de Joule-Thomson* (au voisinage de 0 °C, 1 atm).

Gaz	He	H_2	N_2	O_2	CO_2
$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ ($K\ atm^{-1}$)	— 0,062	— 0,019	+ 0,250	+ 0,326	+ 1,17
Température d'inversion où $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0$	24 K	194 K	600 K	750 K	

VI.10 Expression des grandeurs énergétiques des gaz parfaits Variables T et V

Soit un gaz parfait de masse m, de masse molaire M dont
la pression varie de p à $p + dp$
le volume varie de V à $V + dV$
la température absolue varie de T à $T + dT$.

La connaissance de deux des variables seulement suffit à caractériser la transformation, puisque les trois variables sont liées par la relation

$$pV = \frac{m}{M} RT.$$

Pour calculer la variation d'énergie interne, on peut supposer une transformation à volume constant, puisque cette énergie ne dépend pas du volume. *La variation d'énergie interne est égale à la chaleur mise en jeu.*

Si c_v est la chaleur massique à volume constant :

$$dU = m\ c_v\ dT.$$

dU ne devant pas dépendre du volume, c_v ne dépend elle aussi que de la température.

● Pour une transformation quelconque, dU garde la même valeur (si dT est constant), mais le gaz échange avec l'extérieur du travail et de la chaleur. Le travail s'écrit :

$$\delta W = -p\,dV.$$

● Si la transformation est réversible, p est la pression du gaz, qu'on peut exprimer en fonction de T et V :

$$p = \frac{m\,RT}{M\,V}.$$

et

$$\delta W = -\frac{m\,RT}{M\,V}\,dV.$$

On vérifie que δW n'est pas la différentielle d'une fonction.

La *chaleur* mise en jeu s'écrit :

$$\delta Q = dU - \delta W = m\,c_v\,dT + p\,dV.$$

Ce n'est pas non plus la différentielle d'une fonction.

● On peut aussi calculer la variation d'*enthalpie* :

$$dH = dU + d(pV) = m\,c_v\,dT + \frac{m}{M}\,R\,dT.$$

Soit :

$$dH = m\left(c_v + \frac{R}{M}\right)dT.$$

Relation de Mayer.

La grandeur dH mesure la chaleur mise en jeu dans une transformation à pression constante. Donc :

$$c_v + \frac{R}{M} = c_p$$

soit

$$\boxed{M(c_p - c_v) = R}.$$

C'est la relation de Mayer : la différence des capacités calorifiques molaires à pression constante et à volume constant est égale à R, soit

$$8{,}314\,48\ J \cdot mole^{-1} \cdot K^{-1} \quad \text{ou} \quad 1{,}986\,5\ cal \cdot mole^{-1} \cdot K^{-1}.$$

Dans les calculs approchés (gaz réels aux faibles pressions), on adopte souvent la valeur $R = 2\ cal \cdot mole^{-1} \cdot K^{-1}$.

En résumé, pour une transformation élémentaire :

$$\boxed{\begin{aligned} dU &= m\,c_v\,dT \\ dH &= m\left(c_v + \frac{R}{M}\right)dT = m\,c_p\,dT \\ \delta W &= -p\,dV \\ \delta Q &= m\,c_v\,dT + p\,dV \end{aligned}}$$

Pour une transformation finie, en admettant que c_v ne dépende pas non plus de la température, le gaz passant de l'état noté par l'indice 1 à l'état noté par l'indice 2, il vient :

$$\begin{cases} U_2 - U_1 = m c_v (T_2 - T_1) \\ H_2 - H_1 = m c_p (T_2 - T_1). \end{cases}$$

Ce qui revient à prendre

$$\begin{cases} U = m c_v T \\ H = m c_p T. \end{cases}$$

Les expressions du *travail* et de la *chaleur* ne peuvent être données *parce qu'elles dépendent de la transformation.*

VI.11 Expressions avec les variables T et p

- On trouverait de même

$$\begin{cases} dU = m\ c_v\ dT \\ dH = m\ c_p\ dT. \end{cases}$$

- Le *travail* élémentaire s'écrit :

$$\delta W = -p\ dV,$$

puis, en tenant compte de la relation :

$$pV = \frac{m}{M} RT,$$

on tire :

$$p\ dV + V\ dp = \frac{m}{M} R\ dT.$$

Et on obtient :

$$\delta W = V\ dp - \frac{m}{M} R\ dT.$$

- La *chaleur* mise en jeu s'exprime ensuite :

$$\delta Q = dU - \delta W = m \left(c_v + \frac{R}{M} \right) dT - V\ dp$$

et

$$\delta Q = m\ c_p\ dT - V\ dp.$$

On retrouve bien l'expression de δQ pour une transformation à pression constante.

En résumé

$$\boxed{\begin{aligned} dU &= m\ c_v\ dT \\ dH &= m\ c_p\ dT \\ \delta W &= V\ dp - \frac{m}{M} R\ dT \\ \delta Q &= m\ c_p\ dT - V\ dp \end{aligned}}$$

VI.12 Expressions avec les variables p et V

D'après l'équation d'état, on peut écrire :

$$d(pV) = \frac{m}{M} R\, dT,$$

et

$$\begin{cases} dU = \dfrac{R}{M} c_v\, d(pV), \\ dH = \dfrac{R}{M} c_p\, d(pV). \end{cases}$$

Introduisons le rapport

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}.$$

En tenant compte de la relation de Mayer, il vient :

$$\frac{c_p}{\gamma} = \frac{c_v}{1} = \frac{c_p - c_v}{\gamma - 1} = \frac{R}{M(\gamma - 1)},$$

D'où :

$$\begin{cases} c_v = \dfrac{1}{\gamma - 1} \dfrac{R}{M}, \\ c_p = \dfrac{\gamma}{\gamma - 1} \dfrac{R}{M}, \end{cases}$$

soit, pour les variations d'énergie interne et d'enthalpie

$$\begin{cases} dU = \dfrac{d(pV)}{\gamma - 1}, \\ dH = \dfrac{\gamma\, d(pV)}{\gamma - 1}. \end{cases}$$

● Le *travail* et la *chaleur* ont alors pour expressions respectives

$$\delta W = -p\, dV,$$

$$\delta Q = dU - \delta W = \frac{p\, dV + V\, dp}{\gamma - 1} + p\, dV,$$

$$\delta Q = \frac{\gamma p\, dV + V\, dp}{\gamma - 1}. \qquad (1)$$

En résumé

$$\boxed{\begin{aligned} dU &= \frac{d(pV)}{\gamma - 1} \\ dH &= \frac{\gamma\, d(pV)}{\gamma - 1} \\ \delta W &= -p\, dV \\ \delta Q &= \frac{\gamma p\, dV + V\, dp}{\gamma - 1} \end{aligned}}$$

Si on suppose constantes les chaleurs massiques, donc aussi leur rapport γ, pour une transformation finie :

$$\begin{cases} U_2 - U_1 = \dfrac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1} \\ H_2 - H_1 = \dfrac{\gamma(p_2 V_2 - p_1 V_1)}{\gamma - 1}, \end{cases}$$

ce qui revient à prendre

$$\begin{cases} U = \dfrac{pV}{\gamma - 1} \\ H = \dfrac{\gamma\, p\, V}{\gamma - 1}. \end{cases}$$

Remarques

● Toutes les expressions précédentes, relatives aux transformations élémentaires, ne sont valables que si la suite des états du système est *une suite d'états d'équilibre.*

● Il faut, en outre, pour les expressions de δW et δQ, que la pression du gaz soit égale à la pression extérieure, puisque la pression qui intervient dans le calcul du travail est celle du gaz.

● Du point de vue de la chaleur, *il suffit* que la température du gaz soit, à chaque instant, *uniforme*, sans que l'équilibre thermique avec l'extérieur soit nécessaire. On peut, par exemple, imaginer que l'élévation de température est réalisée par mise en contact avec une source à température élevée, à travers des parois mauvaises conductrices de la chaleur.

● *Par contre*, les expressions des variations d'énergie interne et d'enthalpie dans une transformation finie restent valables pour une transformation quelconque, formée ou non d'une suite d'états d'équilibre.

VI.13 Travail et chaleur mis en jeu dans une transformation ISOTHERME RÉVERSIBLE

Nous avons déjà indiqué que le travail et la chaleur mis en jeu dans une transformation finie ne peuvent être calculés que si on précise la transformation.

● Pour une transformation **isotherme réversible**, on écrit le travail :

$$\delta W = -p\, dV,$$

où

$$p = \frac{m}{M}\frac{RT}{V}.$$

Désignons par l'indice 1 l'état initial, par l'indice 2 l'état final :

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -\frac{m}{M} RT \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} RT \operatorname{Log} \frac{V_1}{V_2}.$$

● Pour calculer la quantité de chaleur Q, utilisons la loi de Joule. Nous opérons *à température constante*, donc :

$$W + Q = U_2 - U_1 = 0$$

et $$Q = -W = \frac{m}{M} RT \operatorname{Log} \frac{V_2}{V_1}.$$

Au cours d'une compression isotherme le gaz restitue, sous forme de chaleur, l'équivalent du travail qu'il reçoit; c'est l'inverse qui se produit au cours d'une détente.

On peut remplacer, dans les expressions de W et de Q :

$$\left\{ \begin{array}{llll} \dfrac{m}{M} RT & \text{par} & p_1 V_1 & \text{ou} \quad p_2 V_2 \\ \text{et} \quad \dfrac{V_1}{V_2} & \text{par} & \dfrac{p_2}{p_1}. & \end{array} \right.$$

En résumé

$$W = -Q = \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{m}{M} RT \\ \text{ou} \\ p_1 V_1 \\ \text{ou} \\ p_2 V_2 \end{array} \right\} \times \left\{ \begin{array}{l} \operatorname{Log} \dfrac{V_1}{V_2} \\ \text{ou} \\ \operatorname{Log} \dfrac{p_2}{p_1} \end{array} \right.$$

VI.14 Transformation ADIABATIQUE RÉVERSIBLE

Pour trouver la relation qui lie la pression et le volume, utilisons la relation (1). La quantité de chaleur mise en jeu est *nulle*, par hypothèse :

$$\delta Q = \frac{\gamma p \, dV + V \, dp}{\gamma - 1} = 0.$$

Cette équation ne s'applique qu'aux transformations adiabatiques réversibles, puisque l'échange de travail est supposé réversible et qu'il n'y a pas d'échanges de chaleur.

Donc

$$\gamma p \, dV + V \, dp = 0.$$

En divisant par pV :

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0.$$

Le premier membre est la différentielle logarithmique de pV^γ si on suppose γ constant (ce qui entraîne $c_p = \text{cte}$ et $c_v = \text{cte}$). Au cours d'une transformation adiabatique réversible

$$\boxed{p \, V^\gamma = c^{te}}$$

C'est l'équation de **Laplace.**

En l'associant à l'équation d'état

$$\frac{pV}{T} = c^{te},$$

on peut trouver la relation entre la pression et la température :

$$\frac{p^{\gamma-1}}{T^{\gamma}} = c^{te},$$

et la relation entre le volume et la température :

$$T\,V^{\gamma-1} = c^{te}.$$

On constate, puisque γ est toujours supérieur à 1, qu'au cours d'une compression adiabatique le volume diminue et la température augmente.

Remarque

Avec les axes de Clapeyron (V,p), la pente de l'*adiabatique* qui passe par un point s'écrit d'après l'équation de Laplace :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_a = -\gamma\frac{p}{V}.$$

L'*isotherme* qui passe par le même point a pour équation

$$p\,V = c^{te}$$

et pour pente

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{p}{V}.$$

Le rapport des pentes donne γ

$$\gamma = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_a}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T}.$$

On verra que ce résultat se généralise au cas d'un fluide quelconque (X.11).

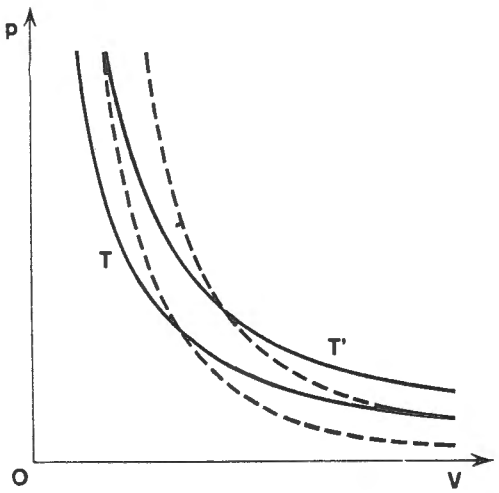


FIG. VI.3. — *Isothermes* (en trait plein) *et adiabatiques* (en trait pointillé) *d'un gaz parfait* (T' > T).

VI.15 Travail mis en jeu dans une transformation adiabatique

Le travail reçu par *un gaz* dans une transformation adiabatique *est égal à l'augmentation de son énergie interne.* Il ne dépend que des états extrêmes, **que la transformation soit réversible ou non.** On peut (en supposant les chaleurs massiques constantes) utiliser l'une des deux expressions (indice 1 pour l'état initial, 2 pour l'état final) :

$$\boxed{W = m\, c_v\, (T_2 - T_1) = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}}.$$

Remarque

Lorsque la transformation n'est pas réversible, le calcul du travail fait intervenir la pression extérieure, la pression du gaz lui-même variant d'un point à un autre, à chaque instant.

Exemple. Un gaz parfait enfermé dans un cylindre fermé par un piston mobile sans frottement est dans un état initial d'équilibre (pression p_1, volume V_1, température T_1). En ajoutant un poids sur le piston, on double brusquement la pression. La transformation est adiabatique. Déterminer l'état final. On caractérise les propriétés énergétiques du gaz par la valeur de γ.

Désignons par l'indice 2 les caractéristiques de l'état final. La transformation est irréversible puisque la pression extérieure double brusquement et devient

$$p_2 = 2p_1.$$

Le travail calculé directement s'écrit, en incluant la surcharge dans le système et en tenant compte du fait que son poids est une force extérieure :

$$W = p_2(V_1 - V_2).$$

Sa valeur en fonction de la variation d'énergie interne, celle de la surcharge ne variant pas, est :

$$W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}.$$

Remplaçons p_2 par $2p_1$:

$$W = \frac{p_1(2V_2 - V_1)}{\gamma - 1} = 2p_1(V_1 - V_2).$$

Donc

$$V_2 = \frac{2\gamma - 1}{2\gamma} V_1.$$

On trouve la température finale par l'équation d'état

$$\frac{p_2 V_2}{T_2} = \frac{p_1 V_1}{T_1}$$

soit :

$$T_2 = \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} T_1 = \frac{2\gamma - 1}{\gamma} T_1.$$

VI.16 Énergie interne d'un mélange de gaz parfaits

Si on refait l'expérience de Joule-Gay-Lussac en mettant dans les deux récipients, deux gaz différents à la même température, on constate que la température du mélange à l'équilibre est égale à celle des deux gaz. Le mixage (1) se fait sans variation d'énergie interne. L'énergie interne du mélange est égale à la somme des énergies internes des deux gaz séparés.

● Si les chaleurs massiques ne dépendent pas de la température,

en posant
$$\begin{cases} \text{pour le premier gaz} & U_1 = m_1 c_{1,v} T = \dfrac{p_1 V_1}{\gamma_1 - 1} \\ \text{pour le deuxième gaz} & U_2 = m_2 c_{2,v} T = \dfrac{p_2 V_2}{\gamma_2 - 1} \end{cases}$$

l'énergie interne du mélange s'écrit :

$$U = U_1 + U_2 = (m_1 + m_2) c_v T = \frac{p V}{\gamma - 1}$$

(les lettres c_v, p et γ sont relatives au mélange).

Cette expression permet le calcul des chaleurs massiques c_v et c_p du mélange, et de leur rapport.

Puisque l'énergie interne du mélange ne dépend que de sa température, le mixage isotherme de deux gaz parfaits pris à la même température se fait sans variation d'énergie interne, quelle que soit la méthode employée pour le réaliser.

D'après les propriétés des mélanges de gaz parfaits (**VI.5**), il se fait aussi sans variation d'enthalpie. Avec des notations analogues aux précédentes :

$$\begin{cases} H_1 = m_1 c_{1,p} T = \dfrac{\gamma_1 p_1 V_1}{\gamma_1 - 1}, \\ H_2 = m_2 c_{2,p} T = \dfrac{\gamma_2 p_2 V_2}{\gamma_2 - 1} \end{cases}$$

et
$$H = H_1 + H_2 = (m_1 + m_2) c_p T = \frac{\gamma p V}{\gamma - 1}.$$

EXERCICES

A. — PROPRIÉTÉS THERMOÉLASTIQUES DES GAZ PARFAITS

VI.1. — Calculer la masse volumique de la vapeur d'eau à sa température d'ébullition normale (100 °C) en assimilant la vapeur d'eau à un gaz parfait.

VI.2. — Un litre d'oxygène ($O_2 = 32$ g) à 20 °C sous 3 atmosphères et 3 litres de dioxyde de carbone ($CO_2 = 44$ g) à 50 °C sous 2 atmosphères sont mélangés dans un récipient de volume 5 litres à 40 °C. Calculer la pression et la masse molaire du mélange.

(1) Pour éviter des confusions, on appelle *mixage* l'action de mélanger deux corps et *mélange* le résultat de l'opération.

VI.3. — Dans un gaz diatomique à basse température, des molécules se dissocient en atomes quand on élève la température. Soit α la proportion des molécules dissociées par rapport aux molécules initiales. Établir l'équation d'état du mélange, en fonction de la masse molaire M du gaz non dissocié, de la masse m du gaz et du coefficient de dissociation α.

A. N. Calculer α pour l'iode à 1 200 °C, sachant que le volume d'un gramme d'iode sous pression de 1 atmosphère à 1 200 °C est de 540 cm³ (I = 127).

VI.4. — Un mélange d'azote et d'oxygène a la masse volumique 1,00 g/l à 100 °C, 1 atm. Quelle est sa composition en fractions molaires ?

VI.5. — La masse volumique du dioxyde de soufre (SO_2) à 0 °C en fonction de la pression a les valeurs suivantes :

Pression (atm)	1,000	0,750	0,500	0,250
Masse volumique (g/l)	2,924	2,179	1,444	0,718

En déduire la masse molaire du dioxyde de soufre (volume molaire normal 22,414 l pour un gaz parfait).

VI.6. — Un tube cylindrique fermé à la partie supérieure est retourné sur une cuve à mercure de grande surface par rapport à la section du tube. Quand la hauteur de la chambre barométrique est de 5 cm le mercure monte à 75 cm au-dessus de la surface en contact avec l'atmosphère. Quand elle est de 10 cm, il monte à 75,5 cm, la température restant la même : 0 °C. Montrer qu'on peut expliquer ce résultat par la présence d'un gaz dans la chambre barométrique. Calculer la pression atmosphérique et l'incertitude sur cette pression si toutes les valeurs précédentes sont connues à 0,25 mm près. Avec quelle précision la température doit-elle être maintenue constante pour que la précision calculée ait effectivement un sens ?

VI.7. — Un thermomètre différentiel est constitué de deux réservoirs reliés par un tube cylindrique horizontal de faible section s. Un index de mercure contenu dans le tube isole dans les deux réservoirs et les portions de tube correspondantes un même volume V_0 d'un gaz parfait à la température absolue T_0.

a) On porte le gaz de gauche tout entier à la température T, le gaz de droite à la température T′; l'index de mercure se déplace d'une longueur x (comptée positivement vers la droite). Calculer T — T′ en fonction de V_0, s, x, T. On néglige la dilatation de l'enveloppe et on suppose T — T′ petit.

Quelle est la sensibilité du dispositif si $V_0 = 0{,}1$ l; $s = 2$ mm²; T = 300 K; x est mesurable à 1 mm près.

b) En fait, seuls les réservoirs proprement dits sont portés aux températures T et T′; le tube est maintenu à la température T_0. Dans l'état initial, quand tout le système est à la température T_0, la longueur de tube occupée par le gaz est l de chaque côté de l'index. Quelle est la nouvelle expression de T — T′ ? On trouvera qu'elle ne dépend pratiquement pas de l (si $sl \ll V_0$).

A. N. $T_0 = 273$ K; T = 300 K; $V_0 = 0{,}1$ l; $s = 2$ mm²; $x = 10$ cm. Quelle erreur relative commettrait-on en appliquant l'expression trouvée en *a* ?

VI.8. — Le dispositif est analogue à celui du problème précédent. Mais le tube de jonction est un tube en U à branches verticales contenant un liquide L; l'index de liquide occupe entièrement la partie courbe du tube. Outre les notations précédentes, on désigne par p_0 la pression commune aux deux volumes gazeux à la température T_0 (mesurée en hauteur du liquide L pour les calculs). Répondre aux questions *a* et *b* précédentes en négligeant $s\,l$ (mais pas $s\,p_0$) devant V_0.

A. N. Mêmes valeurs que ci-dessus. En outre le liquide est de l'huile de masse volumique 0,8 g cm^{-3} et $p_0 = 76$ cm de mercure.

B. — PROPRIÉTÉS ÉNERGÉTIQUES DES GAZ PARFAITS

VI.9. — Calculer la chaleur nécessaire pour chauffer de 0 à 20 °C de l'air ($\gamma = 1{,}4$) dont le volume initial est de 50 m³ et la pression initiale de 1 atm dans les conditions suivantes :

a) le volume reste constant,

b) la pression reste constante,

c) l'air, chauffé lentement, est celui contenu dans une pièce de volume constant qui communique par une petite ouverture avec l'atmosphère extérieure ($p = 1$ atm).

VI.10. — Un récipient de volume 10 litres contient de l'air sous la pression de 80 cm de mercure à la température de 20 °C.

1) On fait subir à ce gaz une compression isotherme jusqu'à la pression de 800 cm de mercure. Quels sont les échanges de travail et de chaleur du gaz avec le milieu extérieur ?

2) On ramène le gaz à sa pression initiale par une détente adiabatique réversible. Quelle est la température finale? Quel est le travail fourni par le gaz?

3) Le gaz est enfin ramené à son état initial à pression constante. Quels sont les échanges de travail et de chaleur avec le milieu extérieur ?

On assimilera l'air à un gaz parfait.

On donne la masse du litre d'air normal 1,293 g, le rapport des chaleurs massiques, à pression et volume constants $\gamma = 1{,}4$.

VI.11. — Un tube en U comporte deux branches verticales de même section 20 cm² fermées au même niveau à la partie supérieure. Du mercure isole dans chacune des branches de l'air qu'on assimilera à un gaz parfait. La pression initiale 76 cm de mercure et la température initiale 0 °C sont les mêmes de chaque côté. La hauteur de gaz est de 100 cm dans chaque branche. $\gamma = 1{,}4$.

a) On chauffe lentement le gaz de droite, en maintenant constante la température du gaz de gauche, jusqu'à ce que la différence des niveaux du mercure devienne 20 cm. Quelle est la température finale du gaz de droite?

b) On recommence l'opération, le gaz de gauche étant isolé thermiquement du milieu extérieur. Quelles sont les températures des deux gaz quand la dénivellation du mercure est de 20 cm ?

c) Calculer la quantité de chaleur qu'il a fallu fournir au gaz de droite pendant chacune des deux transformations.

VI.12. — Un cylindre horizontal fermé aux deux extrémités, de volume invariable, est séparé en deux parties par un piston mobile sans frottement. Dans l'état initial, les deux compartiments contiennent des volumes égaux d'un même gaz parfait. On donne la section S du cylindre, la longueur initiale l de chaque compartiment, la température initiale T_0 et la pression initiale p_0 des deux gaz. Leurs propriétés énergétiques sont caractérisées par la valeur de γ.

On fournit de la chaleur au gaz de droite tandis que la transformation du gaz de gauche est adiabatique. La suite des états du système est une suite d'états d'équilibre.

a) Calculer les températures des deux gaz quand le piston s'est déplacé d'une longueur h.

A. N. $T_0 = 273$ K, $p_0 = 1$ atm, $S = 100$ cm², $l = 20$ cm, $h = 5$ cm, $\gamma = 1{,}4$.

b) Quelle est la quantité de chaleur fournie au gaz de droite ?

VI.13. — Le système considéré est le même que dans l'exercice précédent. On suppose qu'on a écarté le piston de sa position initiale, d'une longueur x petite par rapport à l. Les gaz des deux compartiments subissent une transformation adiabatique réversible. Calculer la force exercée sur le piston. En déduire la période des oscillations, connaissant la masse m du piston.

A. N. Mêmes valeurs qu'en (**VI.12**) pour l'état initial d'équilibre, $m = 0{,}2$ kg.

(Cet exercice constitue le principe d'une mesure de γ; la période des oscillations est déterminée en mettant le piston en mouvement par un champ magnétique alternatif de fréquence variable : on mesure la fréquence de résonance.)

VI.14. — Un récipient cylindrique vertical, de section $S = 100$ cm^2, fermé à la partie inférieure, contient un piston horizontal de masse négligeable, mobile sans frottement. Dans l'état initial la hauteur du gaz est l. La partie du cylindre de hauteur initiale h située au-dessus du piston est emplie de mercure jusqu'au bord supérieur. La pression atmosphérique extérieure est $H = 76$ cm de mercure. l et h valant chacun 10 cm et la température initiale 0 °C, on chauffe lentement le gaz jusqu'à ce que le mercure se soit entièrement écoulé par débordement. Calculer la température finale et la chaleur fournie au gaz ($\gamma = 1{,}4$).

VI.15. — Un cylindre indéformable, d'axe horizontal, fermé à ses deux extrémités, est séparé en deux parties par un piston mobile sans frottement. L'une des parties contient un gaz parfait, l'autre un ressort tel que la pression exercée sur le gaz soit proportionnelle au volume du gaz.

L'état initial du gaz est caractérisé par les paramètres p_0, V_0, T_0. On le chauffe lentement jusqu'à ce que son volume ait doublé. Calculer la température finale et la quantité de chaleur fournie. On donne γ.

A. N. $p_0 = 1$ atm, $V_0 = 1$ l, $T_0 = 293$ K, $\gamma = \frac{4}{3}$.

VI.16. — Montrer que si un gaz parfait subit une transformation d'équation $p\,V^n = \text{cte}$ (où n est une constante), la quantité de chaleur mise en jeu est de la forme $Q = m\,c\,\Delta T$ (m masse du gaz, ΔT variation de température). Exprimer c en fonction de c_v, n et γ. On suppose dans le problème que γ est une constante. Retrouver les cas particuliers des transformations adiabatique, isochore, isobare.

VI.17. — Un cylindre non dilatable et indéformable, fermé par un piston de masse négligeable et mobile sans frottement, renferme 0,1 m^3 d'un gaz parfait à la température de 27 °C et à la pression de 10^5 pascals. Il est placé dans une atmosphère où la pression est constante et égale à 10^5 pascals.

a) Calculer le travail *effectif* qu'il faut fournir au piston pour exécuter une compression isotherme réduisant le volume à 0,01 m^3.

b) Quelle est la quantité de chaleur échangée par le gaz avec le milieu extérieur pendant cette compression ?

c) La compression n'ayant pas été isotherme, on constate que la température finale du gaz à la fin de l'opération est de 50 °C.

Sachant que la quantité de chaleur reçue par le milieu extérieur a été de 22 kilojoules, calculer le travail *effectif* qu'il a fallu fournir au piston.

Masse molaire du gaz 44 g; $c_v = 0{,}71$ J . g^{-1} . K^{-1}.

VI.18. — On considère un cylindre circulaire d'axe vertical et de section $S = 10$ cm^2 fermé par un piston de masse $M = 1$ kg. Le mouvement du piston s'effectue sans frottement. On introduit dans le cylindre à la température ambiante (27 °C) une quantité d'azote telle que le plan inférieur du piston soit, à l'équilibre, à la distance $a = 15$ cm du fond. On admettra que la pression atmosphérique est $H = 76$ cm de Hg et que l'azote est un gaz parfait diatomique de $\gamma = 7/5$.

1) Calculer la nouvelle position du piston lorsqu'on lui ajoute une surcharge de masse $m = 200$ g;

a) Immédiatement après la pose de la surcharge, à l'équilibre mécanique;

b) Lorsque l'équilibre de température s'est établi.

2) Calculer la température atteinte par le gaz dans le cas 1-*a* et la quantité de chaleur cédée par le système pour revenir à l'équilibre thermique.

3) La surcharge m étant enlevée, le piston remonte et oscille autour de sa position initiale, le gaz étant revenu à sa température initiale. On admettra que les transformations du gaz sont adiabatiques et de petite amplitude et on calculera la période des oscillations.

4) L'équilibre étant réalisé dans les conditions initiales et le système étant supposé cette fois parfaitement imperméable à la chaleur, on laisse tomber sur le piston une masse $M' = 1$ kg d'une hauteur h. En supposant que le choc sur le piston ne s'accompagne d'aucune perte d'énergie par déformation ou échauffement des masses, à quelle distance x de sa position initiale le piston surchargé de M' prendra-t-il sa position d'équilibre ?

Calculer x pour $h = 20$ cm; 37,5 cm; 50 cm. Expliquer physiquement les résultats obtenus.

(*E. N. S.*)

VI.19. — Un compresseur est constitué par un cylindre fermé par un piston mobile sans frottement dont une face est en contact permanent avec l'atmosphère. Des soupapes permettent la suite des opérations successives suivantes :

— de l'air est prélevé à pression constante dans l'atmosphère ($p_1 = 1$ atm, $t_1 = 7$ °C);

— il est comprimé jusqu'à la pression p_2;

— il est refoulé dans un réservoir à pression constante p_2, à température constante t_2.

Le compresseur fournit 50 kg d'air par heure. On donne $\gamma = 1{,}4$.

1) La compression est adiabatique réversible. La température $t_2 = 267$ °C. Calculer la pression p_2 et la puissance consommée par le compresseur.

2) En fait la compression n'est pas adiabatique et la température de l'air à la sortie du compresseur est $t'_2 = 227$ °C. La chaleur perdue par l'air est de 200 joules par seconde. Quelle est la puissance consommée ?

3) On suppose que la compression de l'air s'effectue suivant une loi $pV^{\alpha} = \text{cte}$ Déterminer la pression finale.

VI.20. — Un ballon de grand volume contient un gaz parfait initialement en équilibre de température avec l'atmosphère extérieure. Le bouchon qui le ferme est traversé, d'une part par un tube fermé par un robinet, d'autre part par un tube recourbé formant un manomètre à liquide et permettant de mesurer la différence entre la pression du gaz et celle de l'atmosphère extérieure. Dans l'état initial la dénivellation est h_1, la pression du gaz étant supérieure à celle de l'atmosphère. On ouvre le robinet : du gaz s'échappe dans l'atmosphère jusqu'à équilibre des pressions. Cette transformation peut être considérée comme adiabatique et mécaniquement réversible pour le gaz restant dans le ballon puisqu'elle est rapide et que la pression varie peu. On ferme alors le robinet et le gaz revient lentement à sa température initiale; la dénivellation du manomètre est alors h_2. Calculer γ [Méthode de Clément et Desormes (1819) utilisée par Manœuvrier (1895)].

A. N. $h_1 = 15{,}0 \pm 0{,}05$ cm; $h_2 = 4{,}3 \pm 0{,}05$ cm.

Calculer γ et l'incertitude sur γ en supposant que les seules erreurs importantes portent sur h_1 et h_2.

VI.21. — On réalise une détente de Joule-Gay-Lussac, dans les conditions suivantes. Un récipient est constitué de deux parties (I et II) d'égal volume V qu'on met en communication par un robinet très faiblement ouvert. Dans l'état initial la partie I contient un gaz parfait (pression p_0, température T_0), tandis que l'autre est vide. Le gaz n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur. On admet que

le gaz restant dans la partie I subit une transformation adiabatique réversible. Trouver la température et la pression dans les deux parties lorsque l'équilibre des pressions est établi. On donne γ.

A. N. $p_0 = 1$ atm; $T_0 = 290$ K; $\gamma = 1{,}4$.

VI.22. — Une atmosphère est constituée par un gaz parfait de masse molaire M, de rapport des chaleurs massiques γ. On fera les applications numériques pour l'air ($M = 29$ g, $\gamma = 1{,}4$). La pression et la température à l'altitude 0 sont p_0 (1 atm) et T_0 (290 K). On négligera les variations de g (9,8 m s^{-2}) avec l'altitude.

a) L'atmosphère est isotherme. Déterminer la pression p en fonction de l'altitude. Pour quelle altitude la pression est-elle $\frac{p_0}{2}$?

b) La pression p et la masse volumique ρ varient selon la relation $p = k\,\rho^n$ (k et n constantes : $n > 0$ et $\neq 1$). Déterminer la pression p en fonction de l'altitude. Calculer la hauteur de l'atmosphère. Faire l'application numérique pour $n = \gamma$ (atmosphère adiabatique). Calculer dans ce dernier cas la différence de température entre Jérusalem (altitude + 750 m) et la mer Morte (altitude — 400 m). Montrer que la différence de température entre deux points ne dépend que de la différence des altitudes.

c) Un petit volume d'air peut s'élever ou descendre dans l'atmosphère en subissant une transformation adiabatique. Montrer que l'équilibre de l'atmosphère n'est stable que si $n < \gamma$.

VI.23. — Le dispositif du problème **VI.14** est supposé immergé dans une cuve à mercure de grande surface, le niveau de la surface libre du mercure étant juste au-dessus de la partie supérieure ouverte du cylindre. Discuter la stabilité du système dans l'état initial, vis-à-vis des transformations isothermes ou adiabatiques du gaz. Montrer que l'équilibre ne peut être stable que pour une valeur de l inférieure à une limite que l'on calculera.

VI.24. — Un gaz se détend dans une tuyère où il prend de la vitesse. La tuyère est constituée par un tube de révolution autour d'un axe $x'x$. La surface $s(x)$ de sa section perpendiculaire à $x'x$ est variable le long de $x'x$. On admettra que cette variation est assez lente pour que la vitesse des éléments de volume du gaz qui s'écoule soit pratiquement parallèle à $x'x$ et de même sens, et de même grandeur $w(x)$ pour tous les éléments de volume d'une même tranche d'abscisse x. Un régime permanent d'écoulement est supposé atteint, de sorte que l'état des éléments de volume du fluide qui se trouvent dans une tranche d'abscisse x ne dépend que de x. $H(x)$ désigne l'enthalpie, sous la pression $p(x)$ et à la température $T(x)$ des éléments de volume de l'abscisse x, d'une mole de gaz, dont on désigne par M la masse molaire; $\rho(x)$ désigne la masse volumique du gaz dans les mêmes conditions. w_1, p_1, T_1, H_1, ρ_1 sont les valeurs de $w(x)$, $p(x)$, $T(x)$, $H(x)$ et $\rho(x)$ respectivement dans la tranche d'entrée de la tuyère, de surface s_1; w_2, p_2, T_2, H_2, ρ_2 sont les valeurs de ces mêmes grandeurs dans la tranche de sortie de surface s_2.

Aucune hypothèse n'est faite sur l'équation d'état du gaz dans les questions 1° et 2°. *A partir de la question* 3° *incluse, le gaz est supposé avoir l'équation d'état des gaz parfaits*, avec des capacités calorifiques molaires à volume constant C_v, et à pression constante C_p, indépendantes de la température. On posera $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$.

1) Soit $Q(x)$ la quantité de chaleur par mole reçue par le gaz entre son entrée dans la tuyère et son passage dans la tranche d'abscisse x. Montrer que :

$$\left[\frac{1}{2}Mw^2(x) + H(x)\right] - \left[\frac{1}{2}Mw_1^2 + H_1\right] = Q(x)$$

2) On admet en outre que $Q(x) = 0$ quel que soit x, et que l'évolution de chaque élément de volume au cours de son passage dans la tuyère est assimilable

à une détente adiabatique réversible, bien que le fluide soit en train de prendre de la vitesse. Montrer que dans ces conditions :

$$\frac{1}{2}w^2(x) - \frac{1}{2}w_1^2 + \int_{p_1}^{p(x)} \frac{dp}{\rho(x)} = 0$$

3) Le gaz étant maintenant supposé parfait, avec $\gamma = \dfrac{C_p}{C_v}$ indépendant de la température, calculer $w^2(x)$ en fonction de w_1, C_p, T_1, M, γ et $\xi(x) = \dfrac{p(x)}{p_1}$.

4) Calculer le débit en masse I du gaz dans la tuyère (masse de gaz traversant une section quelconque de la tuyère en une unité de temps), en fonction de $\rho(x)$, $s(x)$ et $w(x)$.

5) *a.* On suppose que la surface s_1 de la section d'entrée de la tuyère est très grande, de sorte que l'on peut faire légitimement $w_1 \simeq 0$ dans l'expression donnant $w^2(x)$. Montrer que le débit en masse I se met sous la forme : $I = K_1\, s(x) f[\xi(x)]$, où K_1 ne dépend que des caractéristiques du gaz et des valeurs des paramètres relatifs à l'entrée de la tuyère. $f(\xi)$ est une fonction de ξ dont il sera commode d'étudier les variations pour $0 \leqslant \xi \leqslant 1$.

b. Admettant que $p(x)$ décroît de façon monotone quand x croît, montrer que :

— si $\dfrac{p_2}{p_1}$ est supérieur à une valeur ξ_0 que l'on précisera, la section de la tuyère doit être une fonction décroissante de x;

— si $\dfrac{p_2}{p_1}$ est inférieur à ξ_0, la tuyère doit avoir une section d'abord décroissante, puis décroissante en fonction de x (tuyère convergente-divergente). Dans ce cas, calculer les valeurs w_0 et p_0 de $w(x)$ et $p(x)$ dans la section la plus étroite de la tuyère. Calculer aussi le débit en masse par unité de surface de cette section d'aire minimale.

c. Application numérique : Le gaz est de l'air assimilé à un gaz parfait pour lequel $\gamma = 1{,}4$; $R = 8{,}315$ J . mol^{-1} . K^{-1}; $M = 29$ grammes par mole. Calculer w_0 et p_0 pour $p_1 = 20$ atmosphères, $T_1 = 2\,000$ K. Calculer la vitesse w_2 du gaz à la sortie de la tuyère où $p_2 = 1$ atmosphère dans les mêmes conditions ($w_1 \simeq 0$). Calculer aussi le débit en masse par unité d'aire de la section d'aire minimale, et le rapport de l'aire s_2 de la section terminale à l'aire s_0 de cette section d'aire minimale.

(*E.N.S.*)

CHAPITRE VII

THÉORIE CINÉTIQUE DES FLUIDES CHALEURS MASSIQUES

A. — THÉORIE CINÉTIQUE DES FLUIDES

VII.1 Historique

La théorie cinétique des fluides est une application particulière des théories atomique et moléculaire. L'idée d'une structure discontinue de la matière fait partie d'hypothèses très anciennes. Mais ce n'est qu'au XVIII^{e} siècle qu'on a réellement cherché à en tirer des conséquences vérifiables par l'expérience. Gassendi, en 1658, montra comment on pouvait interpréter les divers états de la matière. Daniel Bernouilli, en 1738, fit le calcul de la pression des gaz et en déduisit la loi de Boyle-Mariotte. Mais ce n'est qu'au XIX^{e} siècle que la théorie devait réellement se développer, surtout avec les travaux de Clausius, de Maxwell, de Boltzmann. L'introduction des *quanta* au début du XX^{e} siècle, permit de lever certaines difficultés de la théorie classique.

VI.2 Hypothèses fondamentales de la théorie cinétique des fluides

Les fluides sont formés de particules, en général des molécules, parfois des ions ou des électrons, en mouvement incessant. Pour les gaz leurs distances mutuelles sont grandes par rapport à leurs dimensions propres; au contraire pour les liquides ces distances sont du même ordre.

Pour construire la théorie cinétique, on fait les hypothèses suivantes :

● 1) Les **directions,** à un instant donné, des vitesses des molécules d'un fluide enfermé dans un récipient immobile sont distribuées **au hasard.** Toutes les directions sont également probables. C'est l'hypothèse du *chaos moléculaire.*

● 2) La **vitesse moyenne** des molécules est d'autant plus grande que la température du fluide est plus élevée. C'est pourquoi ce mouvement des particules est appelé mouvement d'*agitation thermique.* La distribution des vitesses autour de la valeur moyenne est la même pour toutes les parties du fluide.

● 3) Au cours de leurs mouvements, les molécules se rencontrent. Dans le cas des gaz les actions qu'elles exercent les unes sur les autres ne sont importantes qu'au moment de ces chocs, les forces d'action à distance restant faibles par rapport aux **forces de choc** (en fait, les forces de choc sont des forces répulsives qui décroissent très rapidement quand la distance augmente : ces forces répulsives traduisent en quelque sorte la non-pénétrabilité des molécules; à des distances de quelques angströms, les molécules n'exercent les unes sur les autres que des forces attractives faibles).

● 4) Les mouvements des molécules satisfont aux **lois de la mécanique.** La mécanique classique donne une première approximation. Mais l'explication de certaines propriétés nécessite l'utilisation de la mécanique quantique.

● 5) L'**énergie interne** d'un gaz est la somme de divers termes :

— l'*énergie cinétique de translation* des molécules calculée en concentrant toute la masse d'une particule en son centre de masse;

— l'*énergie cinétique de rotation* des molécules autour de leurs centres de masse dans leur référentiel barycentrique;

— l'*énergie de vibration des molécules*, due aux déformations qu'elles peuvent subir (en première approximation, on considérera ces vibrations comme harmoniques);

— l'*énergie potentielle d'interaction* entre les molécules. Dans l'état gazeux ce terme sera petit par rapport à l'ensemble des autres, et plus particulièrement par rapport à l'énergie cinétique de translation.

VII.3. Les gaz parfaits

Un gaz parfait satisfait aux hypothèses précédentes mais *en outre :*

— les *dimensions* des molécules sont très petites par rapport aux distances qui les séparent. Au moment d'un choc, les forces qui s'exercent entre les molécules peuvent être considérées comme appliquées respectivement au centre d'inertie de chacune des molécules qui se rencontrent;

— les *forces d'interaction* à distance entre molécules sont *nulles*. En dehors des chocs, les molécules n'exercent aucune force les unes sur les autres.

VII.4 Interprétation de la pression

Au cours de leurs mouvements, les molécules rencontrent les parois du récipient, et y sont soumises à des forces de choc. Ce sont les valeurs moyennes de ces forces au cours du temps qui constituent les forces de pression exercées sur le gaz. Elles sont opposées aux forces exercées par le gaz sur la paroi. Remarquons qu'à l'échelle des particules du fluide la paroi, elle-même formée de particules, ne peut pas être assimilée à une surface lisse. Les particules de la paroi sont en outre elles-mêmes en mouvement d'agitation thermique, de telle sorte qu'après le choc sur la paroi les particules du fluide ont des vitesses dont la direction et le module sont sans relation simple avec les propriétés correspondantes des particules incidentes.

La théorie cinétique permet donc de comprendre l'origine de la pression exercée sur les parois d'un récipient. Par contre elle ôte toute signification à la pression en un point d'un fluide, telle que nous l'avons définie aux paragraphes (I.2) et (I.3). En effet, à travers la surface δS considérée se produisent des échanges de particules dans les deux sens, sans qu'apparaissent clairement des forces de surface. On peut cependant se ramener au cas d'une paroi en remarquant que le nombre des particules qui traversent en un temps donné la surface dans un sens est égal au nombre des particules qui la traversent dans l'autre sens (il y aurait sinon mouvement macroscopique du gaz). Tout se passe donc comme si les particules qui traversent dans un sens étaient renvoyées sous la forme des particules qui traversent dans l'autre sens. La variation de quantité de mouvement correspondante ne peut être produite que par l'action d'une force qui sert à définir la pression : la surface δS se comporte comme une paroi fictive.

Si les particules ne sont pas soumises à des forces de champ, en particulier si on peut négliger les effets de la pesanteur, les particules du fluide sont uniformément réparties en volume.

Pour une température donnée, la distribution des vitesses en grandeur et en direction étant la même en tous les points du fluide, des éléments de paroi de même aire recevront, en un certain temps (qu'on prendra assez grand pour que la moyenne s'établisse), le même nombre de particules avec les mêmes vitesses, quelles que soient leurs positions et leurs orientations. La pression sera donc la

même en tous les points des parois. C'est une conséquence directe de l'hypothèse du chaos moléculaire.

VII.5 Théorème du viriel

Ce théorème a été démontré par Clausius en 1870. Il permet un calcul élégant de la pression dans le cas d'un gaz parfait et en donne une expression intéressante dans les autres cas[1].

Soit O un point fixe pris par exemple à l'intérieur du récipient contenant le fluide. Soit M le centre de masse d'une particule de masse m_0 et de vitesse u_0. Calculons successivement les dérivées première et seconde du carré du vecteur **OM** par rapport au temps τ :

$$\frac{d(\mathbf{OM}^2)}{d\tau} = 2\mathbf{OM} \cdot \frac{d}{d\tau}\mathbf{OM};$$

$$\frac{d^2}{d\tau^2}(\mathbf{OM}^2) = 2\left(\frac{d}{d\tau}\mathbf{OM}\right)^2 + 2\mathbf{OM} \cdot \frac{d^2}{d\tau^2}\mathbf{OM}$$

et, en multipliant par $\frac{m_0}{4}$

$$\frac{m_0}{4}\frac{d^2}{d\tau^2}(\mathbf{OM})^2 = \frac{m_0}{2}\left(\frac{d}{d\tau}\mathbf{OM}\right)^2 + \frac{m_0}{2}\mathbf{OM} \cdot \frac{d^2}{d\tau^2}\mathbf{OM}.$$

Le premier terme du second membre est l'énergie cinétique de translation $\frac{1}{2} m_0 u_0^2$ de la particule; le second contient $m_0 \frac{d^2}{d\tau^2}\mathbf{OM}$ qui est la force **F** à laquelle est soumise la particule à l'instant considéré.

Donc :

$$\frac{m_0}{4}\frac{d^2}{d\tau^2}(\mathbf{OM}^2) = \frac{1}{2} m_0 u_0^2 + \frac{1}{2}\mathbf{OM} \cdot \mathbf{F}.$$

Sommons sur toutes les particules du fluide :

$$\frac{m_0}{4}\frac{d^2}{d\tau^2}(\Sigma \mathbf{OM}^2) = \Sigma\left(\frac{1}{2} m_0 u_0^2\right) + \Sigma\left(\frac{1}{2}\mathbf{OM} \cdot \mathbf{F}\right).$$

Le premier membre est nul, car $\Sigma \mathbf{OM}^2$ est constant quand l'équilibre statistique est établi. Donc,

$$\Sigma \frac{1}{2} m_0 u_0^2 = -\Sigma \frac{1}{2}\mathbf{OM} \cdot \mathbf{F}.$$

Clausius a appelé **viriel** du fluide le second membre de cette équation. Le viriel est donc égal, à chaque instant, à l'énergie cinétique de translation.

VII.6 Gaz parfaits. Loi de Mariotte

Dans le cas d'un *gaz parfait,* les forces **F** ne sont que des forces de choc. Les termes du viriel relatifs aux chocs entre molécules s'annulent deux à deux, car au

(1) Voir l'exercice **VII.5**.

cours d'un choc, **OM** a même valeur pour les deux molécules supposées ponctuelles, tandis que les forces **F** sont opposées. Il ne subsiste donc que les forces de pression appliquées aux molécules quand elles rencontrent les parois.

Soit δS un élément de surface de paroi de vecteur normal unitaire $\boldsymbol{n}$, dirigé *vers l'extérieur* du récipient (fig. VII.1). La force de pression exercée *par* cet élément est orientée vers l'intérieur, et s'écrit :

$$\delta \mathbf{F} = -p\boldsymbol{n}\,\delta S$$

(p étant la pression).

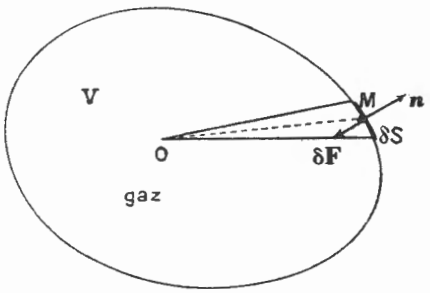


FIG. VII.1. — *Introduction de la pression dans le calcul du viriel.*

Le terme correspondant du viriel :

$$-\frac{1}{2}\,\mathbf{OM}\,.\,\delta\mathbf{F} = \frac{1}{2}\,p\mathbf{OM}\,.\,\boldsymbol{n}\,\delta S.$$

Or, $\mathbf{OM}\,.\,\boldsymbol{n}\,.\,\delta S$ est le triple du volume δV d'un cône de sommet O et de base δS :

$$-\frac{1}{2}\,\mathbf{OM}\,.\,\delta\mathbf{F} = \frac{3}{2}\,p\,\delta V.$$

En sommant pour tous les éléments de surface, on trouve le volume total V du récipient

$$\Sigma\,\frac{1}{2}\,m_0\,u_0^2 = \frac{3}{2}\,p\,V.$$

On peut retrouver ce résultat en remarquant que

$$-\Sigma\,\mathbf{OM}\,.\,\mathbf{F} = \iint_S \frac{1}{2}\,p\,\mathbf{OM}\,.\,\boldsymbol{n}\,\delta S.$$

L'intégrale double est le flux du vecteur $\frac{1}{2}\,p\,\mathbf{OM}$ à travers la surface S de la paroi. En la transformant en intégrale de volume par la relation d'Ostrogradski et en remarquant que *div* $\mathbf{OM} = 3$ ($\mathbf{OM}$ ayant pour coordonnées x, y, z), il vient

$$\Sigma\,\frac{1}{2}\,m_0 u_0^2 = \iiint_V \frac{3}{2}\,p\;\mathrm{d}V = \frac{3}{2}\,pV.$$

Le produit pV est donc égal aux $\frac{2}{3}$ de l'énergie cinétique de translation des molécules

$$pV = \frac{2}{3}\,\Sigma\,\frac{1}{2}\,m_0\,u_0^2. \qquad (1)$$

Ce résultat est valable, même si le gaz est un mélange. *Si toutes les molécules sont identiques*, introduisons la *vitesse quadratique moyenne* u, telle que, s'il y a N molécules :

$$N\,u^2 = \Sigma\,u_0^2.$$

L'équation (1) s'écrit alors, en introduisant la masse totale m du gaz

$$pV = \frac{1}{3}\,m\,u^2.$$

Par hypothèse, pour une température donnée, u est déterminée : **donc, la loi de Mariotte est démontrée.**

VII.7 Conséquences

● 1) On trouve, en même temps, la relation entre la vitesse quadratique moyenne et la température absolue

$$\frac{1}{3}\,m\,u^2 = \frac{m}{M}\,RT.$$

D'où :

$$\boxed{u = \sqrt{\frac{3RT}{M}}}. \qquad (2)$$

La vitesse u est **proportionnelle à $\sqrt{T}$ et inversement proportionnelle à $\sqrt{M}$.**

Dans les *conditions habituelles*, ces vitesses sont de *l'ordre de quelques centaines de mètres par seconde.*

Les molécules les plus légères (H_2, He) sont les plus rapides.

● 2) **Il ne faut pas confondre** *la vitesse quadratique moyenne* et la *vitesse moyenne*, qui est la moyenne des modules des vitesses. On montre, en utilisant la loi de répartition des vitesses, que la vitesse moyenne vaut 0,921 u.

● 3) L'énergie cinétique moyenne de translation d'une molécule a pour expression

$$\frac{1}{2}\,m_0u^2 = \frac{3}{2}\,\frac{m_0RT}{M} = \frac{3}{2}\,\frac{RT}{\mathcal{N}} = \frac{3}{2}\,kT$$

en désignant par $\mathcal{N}$ le nombre d'Avogadro et par k la constante de Boltzmann.

Cette énergie ne dépend pas de la nature du gaz. A une température donnée, les énergies cinétiques moyennes de translation des molécules ont même valeur pour tous les gaz parfaits. Cette propriété subsiste quand on mélange isothermiquement deux gaz parfaits.

TABLEAU VII.1. — *Vitesses quadratiques et vitesses moyennes à* 0 °C.

Gaz (supposé parfait)	Vitesse quadratique (ms^{-1})	Vitesse moyenne (ms^{-1})
H_2	1 838	1 693
He	1 305	1 202
O_2	461	425
CO_2	393	363
Br_2	206	190

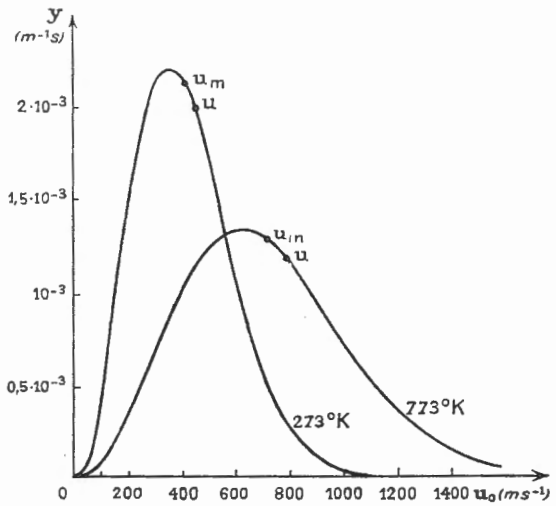


FIG. VII.2 — *Répartition des vitesses moléculaires de l'oxygène.*

La proportion des molécules dont la vitesse est comprise entre u_0 et $u_0 + du_0$ vaut $y \cdot du_0$. On a indiqué sur chaque courbe la vitesse moyenne u_m et la vitesse quadratique moyenne u. On passe de la courbe relative à la température T à celle relative à une température T′ en multipliant les abscisses par $\sqrt{\frac{T'}{T}}$ et les ordonnées par $\sqrt{\frac{T}{T'}}$.

On voit que $u_{m,773}$ est plus grand que $u_{m,273}$.

VII.8 Libre parcours moyen

Le libre parcours moyen est la distance moyenne parcourue par une molécule entre deux chocs successifs. Le libre parcours moyen ne dépend pas de la vitesse des molécules, donc de la température. Si la vitesse devient double, les chocs sont deux fois plus fréquents, mais la distance parcourue entre deux chocs *reste la même*. Elle dépend du nombre de molécules par unité de volume et de leurs dimensions, car les chocs sont d'autant plus probables que les molécules sont plus denses et plus grosses.

Pour simplifier le calcul, on assimile, en général, les molécules à des sphères rigides. On trouve ainsi que le libre parcours moyen d'une molécule de diamètre σ, dans un gaz où le nombre de molécules par unité de volume est n_1 a pour expression

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi\,\sigma^2\,n_1}.$$

Les valeurs de l et de σ peuvent être déterminées en utilisant cette formule, et en faisant des mesures de viscosité.

Soient deux parois planes, parallèles, d'un récipient contenant un gaz, dont l'une est fixe et l'autre en mouvement de translation dans son plan. Il s'exerce entre les parois, par l'intermédiaire du gaz, des forces de viscosité. Les molécules qui viennent frapper la paroi mobile ont une composante de vitesse moyenne non nulle dans la direction du mouvement. Au cours

des chocs ultérieurs, elles entraînent les autres molécules; de proche en proche, cette action se transmet à la paroi fixe. Mais les chocs tendent, en même temps, à rétablir la symétrie de répartition des vitesses. Par conséquent, pour une vitesse moyenne donnée des molécules, la force de viscosité qui s'exerce entre deux parois, à une distance déterminée l'une de l'autre, sera d'autant plus grande que les chocs seront moins nombreux et le libre parcours moyen plus grand. C'est pourquoi des mesures de viscosité permettent sa détermination.

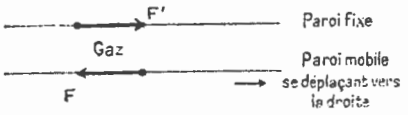


FIG. VII.3.— **F** *et* **F'** *sont les forces de viscosité appliquées aux parois (et définies à un glissement près).*

Le tableau ci-dessous donne des valeurs de l et de σ pour divers gaz, dans les conditions normales de température et de pression. On a, en outre, indiqué la distance moyenne entre molécules (valeur moyenne de la

TABLEAU VII.3. — *Libre parcours moyen et diamètre des molécules* (pression 1 atmosphère, température 0 °C).

Gaz	l (Å)	σ (Å)	Distance (Å)
He	1 700	2,18	18
H_2	1 100	2,72	18
N_2	600	3,78	18
O_2	650	3,62	18
CO_2	400	4,62	18

distance de chaque molécule à la molécule la plus voisine). Les valeurs des diamètres σ n'ont, *a priori*, de sens que pour des molécules sphériques. Elles représentent toutefois un ordre de grandeur des rayons d'action des forces de choc pour des molécules non sphériques.

On remarquera que la distance moyenne entre molécules est de l'ordre de 6 fois leur diamètre, tandis que le libre parcours moyen est d'un ordre 100 fois plus grand. Quand la pression est divisée par 1 000 (0,76 mm de mercure), la distance entre molécules est 10 fois plus grande, mais le libre parcours moyen est 1 000 fois plus grand. On sait réaliser des pressions de 10^{-7} mm de mercure, où le libre parcours moyen ainsi calculé est de l'ordre de *plusieurs centaines de mètres*. En fait, les molécules se déplacent alors sans presque jamais se rencontrer, les seuls chocs ayant lieu contre les parois du récipient.

VII.9 Loi de distribution des vitesses

La mécanique statistique permet de généraliser la loi de distribution en volume des molécules d'un gaz parfait établi au paragraphe (I.10).

L'énergie cinétique de translation d'une molécule s'exprime en fonction du vecteur quantité de mouvement $\boldsymbol{p} = m_0\boldsymbol{u}_0$:

$$E_c = \frac{1}{2m_0}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2).$$

La *loi de distribution de Maxwell-Boltzmann* exprime que le nombre de molécules dont la quantité de mouvement a des coordonnées comprises entre celles de $\boldsymbol{p}(p_x, p_y, p_z)$ et de $\boldsymbol{p} + \mathrm{d}\boldsymbol{p}(p_x + \mathrm{d}p_x, p_y + \mathrm{d}p_y, p_z + \mathrm{d}p_z)$ est de la forme

$$\delta n = \mathrm{N}_0 \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right) \mathrm{d}p_x\, \mathrm{d}p_y\, \mathrm{d}p_z.$$

N_0 étant une constante qu'on peut calculer en sommant δn sur toutes les valeurs possibles de p_x, p_y, p_z, soit pratiquement de $-\infty$ à $+\infty$ pour ces trois variables, car les valeurs très grandes (inaccessibles puisque l'énergie du gaz est finie) n'apportent à l'intégrale que des contributions négligeables. Exprimons en outre δn en fonction des accroissements de coordonnées de vitesse $\mathrm{d}u_x$, $\mathrm{d}u_y$, $\mathrm{d}u_z$. On trouve alors, n étant le nombre total de molécules

$$\delta n = n\left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{1}{2}\frac{m_0}{kT}(u_x^2 + u_y^2 + u_z^2)\right] \mathrm{d}u_x\, \mathrm{d}u_y\, \mathrm{d}u_z.$$

On peut aussi trouver le nombre $\delta n'$ de molécules dont la vitesse a un module compris entre u_0 et $u_0 + \mathrm{d}u_0$:

$$\delta n' = 4\pi n\left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} u_0^2 \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{m_0 u_0^2}{kT}\right) \mathrm{d}u_0$$

C'est la fonction $y = \dfrac{\delta n'}{\mathrm{d}u_0}$ qui est représentée sur la figure VII.2.

VII.10 Fluide quelconque. Pressions cinétique et moléculaire

Dans le cas d'un fluide quelconque les termes du viriel relatifs aux forces d'interaction entre particules ne s'annulent pas, d'une part parce que les particules ne sont pas ponctuelles, d'autre part parce qu'il existe des forces d'interaction à distance.

La variation de quantité de mouvement des particules qui rencontrent une paroi réelle ou traversent une paroi fictive au sens du paragraphe **VII.4** est due non seulement à la force de pression exercée par la paroi mais en outre à l'action des autres particules du fluide et essentiellement de celles qui se trouvent au voisinage de la paroi. La pression va apparaître comme la combinaison de deux termes dont l'un, qui existe seul dans le cas des gaz parfaits, est associé à la variation de quantité de mouvement des particules : on l'appelle la *pression cinétique;* l'autre, la *pression moléculaire,* est due à l'action des autres particules du volume de fluide sur lequel on étudie l'action de contact.

Ce dernier terme est toujours faible dans le cas des gaz. Sauf dans les instants de très courtes durées relatives où ces molécules sont au contact, les interactions sont attractives et la pression moléculaire soulage en quelque sorte l'action de la paroi pour faire varier la quantité de mouvement. La pression cinétique p_c définie

directement à partir de la variation de quantité de mouvement des particules est toujours positive, puisque les particules sont renvoyées (réellement ou fictivement) vers la partie de fluide sur laquelle on calcule l'action de surface. Elle est la somme d'une pression p d'origine extérieure à cette partie exercée soit réellement par la paroi, soit fictivement par le reste du fluide (c'est cette pression p qu'on peut directement mesurer dans le cas d'une paroi réelle) et d'une pression p_m d'origine intérieure, la pression moléculaire, exercée par les autres particules de la partie de fluide considérée. La pression moléculaire est comptée positive, c'est-à-dire dans le même sens que p_c, si les forces qui la causent sont principalement attractives.

On peut donc écrire :

$$p_c = p + p_m$$
$$p = p_c - p_m.$$

Dans le cas des gaz la pression moléculaire est positive et faible par rapport à la pression cinétique :

$$0 < p_m \ll p_c.$$

Il n'en est plus de même dans le cas des liquides dont les particules sont beaucoup plus rapprochées. Les forces d'interaction sont beaucoup plus importantes et peuvent être répulsives. Les vitesses d'agitation thermiques sont du même ordre que celles des gaz à la même température (en première approximation on peut admettre l'équirépartition de l'énergie : voir **VII.**13), mais les flux de particules à travers une surface sont beaucoup plus grands. Les masses volumiques des liquides sont de l'ordre de 1 000 fois celles des gaz sous des pressions de l'ordre de l'atmosphère; les flux de particules sont donc 100 fois plus grands (les surfaces varient comme les puissances $\frac{2}{3}$ des volumes). La pression cinétique est donc 100 fois plus grande; la pression moléculaire doit être du même ordre. La pression du liquide, quand elle est de l'ordre de l'atmosphère, est la différence, relativement petite, de deux pressions de l'ordre de 100 atmosphères.

La pression moléculaire dépend surtout des positions relatives des particules. Elle dépend généralement peu de la température et seulement dans la mesure où l'agitation thermique déforme les particules par vibrations internes et change leurs orientations relatives et lorsque les forces dépendent des vitesses (l'effet de la température peut être important si l'interaction a lieu entre molécules polaires). Au contraire la pression cinétique, comme dans le cas d'un gaz parfait, est proportionnelle à la température absolue.

On comprend donc qu'en refroidissant un liquide à volume constant on puisse observer des pressions négatives, de l'ordre de plusieurs atmosphères dans certains cas : le liquide « tire » sur le récipient qui le contient. La pression moléculaire est alors supérieure à la pression cinétique. Ces états sont en fait métastables; un choc produit une vaporisation partielle du liquide. Des pressions faiblement négatives (de l'ordre de -10 cm de mercure) peuvent être obtenues à partir d'un tube bien dégazé, empli de mercure et retourné sur une cuve profonde. Si on fait descendre le niveau de la surface libre, le mercure ne décolle pas de la partie supérieure du tube même si la dénivellation dépasse celle de la pression atmosphérique : on peut atteindre 90 cm et même plus en opérant lentement et sans à-coups.

A l'opposé, en augmentant fortement la pression, on peut rendre la pression moléculaire négative. En diminuant le volume on rapproche suffisamment les particules pour rendre les forces d'interaction répulsives.

B. — ÉNERGIE INTERNE ET CHALEURS MASSIQUES DES GAZ PARFAITS

VII.11 Énergie interne des gaz parfaits à molécules monoatomiques

Si on assimile les molécules à des particules ponctuelles, elles ne peuvent acquérir d'énergie de rotation, ni d'énergie de déformation. Leur seule énergie est l'énergie cinétique de translation. C'est le cas pour les gaz à molécules monoatomiques, tels que les gaz inertes de l'air.

Un gaz de masse m, comportant N_0 molécules de masse individuelle m_0, de vitesse quadratique moyenne u a donc l'énergie interne

$$U = \frac{1}{2} N_0 m_0 u^2 = \frac{1}{2} m u^2.$$

En tenant compte de l'équation (2) **(VII.7)**, il vient :

$$U = \frac{3}{2} \frac{m}{M} RT.$$

L'énergie interne ne dépend donc que de la température. Autrement dit **le gaz satisfait à la loi de Joule.**

L'énergie interne molaire a pour valeur

$$U_M = \frac{3}{2} RT.$$

Elle est la même pour tous les gaz à molécules monoatomiques.

La capacité calorifique à *volume constant*

$$M c_v = \frac{dU_M}{dT} = \frac{3}{2} R$$

est aussi *là même.* Sa valeur est d'environ 12,5 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

La capacité calorifique molaire à *pression constante* s'écrit, d'après la relation de Mayer

$$M c_p = M c_v + R = \frac{5}{2} R.$$

Et le rapport des chaleurs massiques :

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3}.$$

Tous ces résultats sont bien vérifiés par l'expérience.

VII.12 Énergie et degrés de liberté des molécules polyatomiques

Outre l'énergie de translation, les molécules polyatomiques peuvent posséder une énergie de rotation et une énergie de déformation.

Très souvent, cette énergie totale peut être exprimée sous forme d'une fonction linéaire de carrés de coordonnées d'espace et de vitesses telles que distances et

vitesses linéaires, angles et vitesses angulaires. L'énergie d'une molécule monoatomique de masse m_0, dont la vitesse a pour composantes (u_x, u_y, u_z) est ainsi

$$\frac{1}{2} m_0(u_x^2 + u_y^2 + u_z^2).$$

Le *nombre des coordonnées* qui définissent la position et la forme de la molécule est appelé *nombre des degrés de liberté*. On distingue des degrés de liberté de translation, de rotation et de vibration auxquels correspondent des termes d'énergie de la molécule.

● Les degrés de liberté de translation sont au nombre de trois (il faut trois coordonnées pour définir le centre de masse de la molécule). Il leur correspond trois termes d'énergie de translation : ce sont les seuls qui interviennent pour une molécule monoatomique.

● Il y a, en général, pour une molécule polyatomique, trois degrés de liberté et trois termes d'énergie de rotation. Ces termes s'expriment en fonction des vitesses angulaires de la molécule autour des axes principaux d'inertie. Toutefois, une molécule linéaire n'a que deux degrés, et deux termes d'énergie de rotation, car le moment d'inertie de la molécule autour de la droite qui porte les atomes est *pratiquement nul*, et n'apporte pas de terme d'énergie.

Une molécule indéformable n'a que des degrés de liberté de translation et de rotation. Son énergie est une somme de cinq ou six termes, suivant qu'elle est linéaire ou non. Ces termes sont tous des termes d'énergie cinétique, puisque seules les vitesses de translation ou de rotation interviennent.

● Les degrés de liberté de vibration correspondent aux déformations possibles de la molécule. Si tous les atomes peuvent se déplacer les uns par rapport aux autres, on trouve le nombre des degrés de liberté de vibration, en retranchant du nombre total des degrés de liberté (trois par atome, représentant ses trois coordonnées) le nombre des degrés de translation et de rotation. Pour une molécule polyatomique déformable comportant a atomes, les degrés de liberté de vibration sont

$$\begin{cases} 3a - 5 \text{ pour une molécule linéaire,} \\ 3a - 6 \text{ pour une molécule non linéaire.} \end{cases}$$

L'énergie de vibration n'est une somme de termes carrés que si les vibrations sont harmoniques (forces de rappel proportionnelles à l'écart à partir de la position d'équilibre). Chaque degré de liberté apporte alors deux termes, l'un d'énergie potentielle, l'autre d'énergie cinétique. Ainsi, pour une molécule formée de deux atomes de même masse $\frac{m_0}{2}$, qu'on écarte de leurs positions d'équilibres de distances opposées $\frac{x}{2}$ et $-\frac{x}{2}$ (pour que le centre d'inertie reste fixe), l'énergie cinétique totale est

$$\frac{1}{8} m_0 \left(\frac{dx}{d\tau}\right)^2.$$

Si k est le coefficient de proportionnalité de la force de rappel à l'écart, l'énergie potentielle vaut

$$\frac{1}{2} k x^2.$$

L'énergie totale

$$\frac{1}{8} m_0 \left(\frac{dx}{d\tau}\right)^2 + \frac{1}{2} k x^2$$

est la somme de deux termes : l'un en $\left(\frac{dx}{d\tau}\right)^2$, l'autre en x^2.

Les degrés de liberté de vibration apportent donc les nombres de termes d'énergie suivants :

$\begin{cases} 6a - 10 \text{ pour une molécule polyatomique linéaire déformable;} \\ 6a - 12 \text{ pour une molécule polyatomique non linéaire, déformable;} \end{cases}$

Le nombre total de termes d'énergie est

$\begin{cases} 6a - 5 \text{ pour une molécule polyatomique linéaire déformable;} \\ 6a - 6 \text{ pour une molécule polyatomique non linéaire, déformable;} \end{cases}$

VII.13 Équirépartition de l'énergie et énergie interne des gaz parfaits polyatomiques

Dans le cas où l'énergie d'une molécule est une somme de termes carrés de coordonnées d'espace ou de vitesse, Maxwell a montré, par la Mécanique statistique classique, que la valeur moyenne de chacun des termes d'énergie est la même pour tous les termes : on dit qu'il y a **équirépartition de l'énergie** entre les énergies de différentes origines.

On peut calculer cette valeur moyenne à partir de l'énergie des molécules monoatomiques. L'énergie d'une molécule est alors la somme de trois termes d'énergie de translation. Or, sa valeur moyenne vaut $\frac{3}{2} kT$ (d'après **VII.7**). L'énergie moyenne par terme et par molécule est donc $\frac{1}{2} kT$.

L'énergie moyenne totale est donc :

$\frac{5}{2} kT$ pour une molécule polyatomique linéaire indéformable;

$3kT$ pour une molécule polyatomique non linéaire indéformable;

$\frac{6a - 5}{2} kT$ pour une molécule polyatomique linéaire déformable;

$(3a - 3)kT$ pour une molécule polyatomique non linéaire déformable.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs de l'énergie interne U_M, des capacités calorifiques molaires à volume constant et à pression constante respectivement Mc_v et Mc_p, ainsi que le rapport γ des chaleurs massiques pour les divers types de gaz parfaits en théorie classique.

Remarques

1) Le théorème d'équirépartition de l'énergie s'applique aussi à un mélange de gaz. Dans un mélange, les énergies moyennes de translation des diverses molécules sont égales. Le mélange isotherme de deux gaz parfaits ne modifie pas la loi de répartition des vitesses pour chacun d'eux.

2) Dans le cas où les forces d'interaction ne dépendent pas des vitesses des molécules les termes de vitesse n'interviennent que dans l'énergie de translation qui est pratiquement toujours calculable par la mécanique classique, donc est une somme de termes carrés des coordonnées de vitesse. L'énergie de translation est donc toujours égale à $\frac{3}{2} kT$ par molécule et l'énergie interne de translation vaut $\frac{3}{2} RT$ par mole. Cette expression peut donc servir de définition de la température absolue. On dit qu'on a défini la *température cinétique.* Ce résultat justifie l'appellation d'*agitation thermique* pour les mouvements de translation des molécules.

TABLEAU VII.3. — *Energie interne et capacités calorifiques molaires des gaz* **parfaits** *en théorie classique.*

Type des molécules	U_M	Mc_v	Mc_p	γ
Monoatomiques.....	$\frac{3}{2}$ RT	$\frac{3}{2}$ R	$\frac{5}{2}$ R	$\frac{5}{3}$
Polyatomiques linéaires indéformables	$\frac{5}{2}$ RT	$\frac{5}{2}$ R	$\frac{7}{2}$ R	$\frac{7}{5}$
Polyatomiques non linéaires indéformables	3 RT	3 R	4 R	$\frac{4}{3}$
Polyatomiques linéaires déformables.....	$\frac{6a-5}{2}$ RT	$\frac{6a-5}{2}$ R	$\frac{6a-3}{2}$ R	$\frac{6a-3}{6a-5}$
Polyatomiques non linéaires déformables ..	$(3a-3)$RT	$(3a-3)$R	$(3a-2)$R	$\frac{3a-2}{3a-3}$

VII.14 Comparaison des résultats précédents avec l'expérience

Nous avons déjà dit que l'expérience est en accord avec la théorie pour les molécules monoatomiques.

Pour les gaz à molécules diatomiques indéformables telles que H_2, N_2, O_2, CO l'accord n'est satisfaisant qu'au voisinage de la température ordinaire. Pour l'hydrogène, qui reste gazeux à très basse température, la capacité calorifique molaire à volume constant reste égale à $\frac{3R}{2}$ comme pour un gaz monoatomique quand la température ne dépasse pas 30 K. Elle croît ensuite, pour atteindre $\frac{5R}{2}$, valeur théorique, vers 350 K, garde cette valeur jusque vers 2 000 K et recommence à croître pour atteindre environ $\frac{7R}{2}$ (valeur correspondant à une molécule déformable) vers 6 000 K. Des variations analogues sont observées pour les autres gaz.

L'accord est encore moins bon pour les gaz à molécules plus complexes. La capacité calorifique du chlore (gaz à molécule diatomique déformable) est, à la température ordinaire 3R au lieu de la valeur théorique 3,5 R.

La théorie classique permet de prévoir de petits écarts, aux températures élevées. Ces écarts sont dus à des déformations des molécules en mouvement de rotation rapide, et surtout à la non-harmonicité des vibrations. L'énergie cesse alors d'avoir la forme d'une somme de termes carrés, et le théorème d'équirépartition ne s'applique plus. On peut montrer que l'énergie moyenne augmente plus vite avec la température et que, par conséquent, les capacités calorifiques molaires sont augmentées. Mais la correction reste faible. A 5 000 K elle n'est que 0,18R pour l'oxygène et 0,10R pour l'azote; mais elle atteint 0,35R pour l'hydrogène.

La théorie classique ne rend donc compte que très imparfaitement des résultats expérimentaux.

TABLEAU VII.4. — *Capacités calorifiques molaires des gaz parfaits* (à 20 °C, extrapolées pour $p = 0$).

Type de gaz	Gaz	Mc_V	Mc_p	Mc_p en J . mol^{-1} . K^{-1}	γ
Monoatomique	**He**	1,50 R	**2,50 R**	20,8	$\frac{5}{3}$
	A	1,50 R	2,50 R	20,8	$\frac{5}{3}$
	Hg (600 °C)	1.50 R	2,50 R	20,8	$\frac{5}{3}$
Diatomique, molécules indéformables	**H_2**	2,44 R	**3,44 R**	28,6	**1,41**
	O_2	2,53 R	**3,53 R**	29,3	**1,395**
	CO	2,50 R	**3,50 R**	29,1	**1,40**
Diatomique, molécules déformables	Cl_2	3,05 R	4,05 R	33,7	1,33
Polyatomique, molécules indéformables	**H_2O**	3,02 R	**4,02 R**	33,4	**1,33**
Polyatomique, molécules déformables	NH_3	3,29 R	4,29 R	35,7	1,30
	CO_2	3,50 R	**4,50 R**	37,4	**1,29**
	C_2H_2	4,20 R	5,20 R	43,2	1,24

VII.15 Énergie interne des gaz parfaits en Mécanique quantique

Ce fut un des grands succès de la Mécanique quantique d'expliquer pourquoi la théorie classique ne rend pas compte de la variation de la capacité calorifique des gaz parfaits avec la température. On estime même que les calculs qu'on en peut faire, à partir des constantes mécaniques des molécules, déterminées par la spectroscopie, sont plus précis, pour les gaz parfaits diatomiques, que les déterminations directes par extrapolation à partir des gaz réels.

Alors qu'en Mécanique classique une molécule peut acquérir une quantité aussi petite qu'on veut d'énergie d'une espèce donnée, en Mécanique quantique les variations d'énergie se font par quantités finies ou *quanta*. Lorsque le quantum est petit par rapport à l'énergie correspondante de la molécule, on peut considérer la variation comme continue et utiliser la Mécanique classique. C'est toujours le cas pour l'énergie de translation, qui a la valeur moyenne $\frac{3}{2} kT$ quelle que soit la température lorsque les forces d'interaction ne dépendent pas des vitesses.

Lorsque le quantum est grand par rapport à la valeur de l'énergie en Mécanique classique, le terme d'énergie correspondant reste nul. On dit que le degré de liberté correspondant est « gelé ». C'est le cas pour l'énergie de rotation des molécules monoatomiques qui ne pourrait prendre de valeur notable qu'à des températures où la molécule serait entièrement dissociée en noyau et électrons.

Pour les valeurs moyennes du quantum, il est commode d'introduire une température caractéristique pour laquelle l'énergie « classique » est égale au quantum. Pour une molécule diatomique, le degré de liberté de rotation de la molécule autour de la droite qui joint les centres d'inertie des atomes est gelé. Il subsiste donc deux

degrés de liberté de rotation. La valeur classique de l'énergie correspondante est kT pour une molécule. Si W_r est le quantum d'énergie, la température caractéristique de rotation est θ_r telle que

$$W_r = k\theta_r$$

L'énergie de rotation ne commence effectivement à se manifester que pour la température $\frac{\theta_r}{3}$; la valeur classique est pratiquement atteinte pour la température $4\theta_r$.

Le quantum de rotation et la température θ_r sont d'autant plus petits que le moment d'inertie est plus grand.

Le tableau suivant donne quelques valeurs de θ_r, qui montrent que, pour l'hydrogène, la valeur classique de l'énergie de rotation est atteinte à la température ordinaire.

TABLEAU VII.5. — *Températures caractéristiques de rotation.*

Gaz	H_2	O_2	CO	Cl_2
θ_r (K)	85	2,1	2,8	0,35

Pour les molécules complexes, on définira plusieurs températures caractéristiques de rotation, car les moments d'inertie sont différents par rapport aux trois axes principaux.

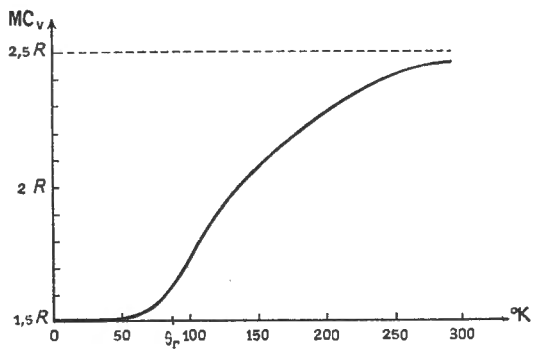


FIG. VII.4. — *Variation de la capacité calorifique molaire à volume constant de l'hydrogène avec la température (intervention de l'énergie de rotation).*

De même, pour les énergies de vibration, on pourra définir une ou plusieurs températures caractéristiques de vibration. Il n'y en a qu'une pour les molécules diatomiques. Ces températures sont beaucoup plus élevées que les températures de rotation et, dans de nombreux cas, l'énergie de vibration n'intervient qu'à des températures nettement supérieures à la température ordinaire.

Le tableau suivant montre que la molécule d'iode a déjà une énergie de vibration notable à la température ordinaire, tandis que celle de l'hydrogène est nulle.

TABLEAU VII.6. — *Températures caractéristiques de vibration.*

Gaz	H_2	O_2	CO	Cl_2	I_2
θ_v (K)	6 200	2 200	3 100	810	305

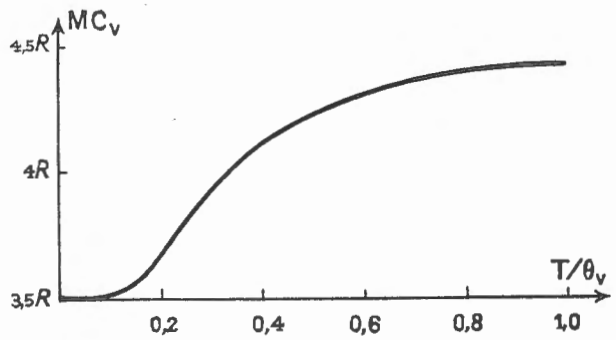


FIG. VII.5. — *Variation de la capacité calorifique molaire à volume constant des gaz diatomiques avec la température (intervention de l'énergie de vibration).*

Les valeurs expérimentales se groupent sur une même courbe en fonction de $\frac{T}{\theta_v}$.

C. — CHALEURS MASSIQUES DES SOLIDES ET DES LIQUIDES

VII.16 Résultats

Les mesures donnent la chaleur massique à pression constante avec une précision relative de 10^{-3}, depuis quelques kelvins jusqu'à la température ordinaire. La précision est moins bonne (10^{-2}) aux températures élevées (1 000 °C). Les écarts entre les divers expérimentateurs sont dus surtout à des différences de pureté, ou de structure, des échantillons.

La chaleur massique à volume constant, qui est plus intéressante du point de vue théorique puisqu'elle est liée à la variation d'énergie interne :

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \qquad \text{pour l'unité de masse,}$$

est calculable par la relation [X.10 (4)] appliquée à l'unité de masse

$$c_p - c_v = -\frac{T\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T}.$$

Jusqu'à la température ordinaire, l'écart est faible. Il est cependant supérieur aux incertitudes de mesures à 0 °C. Ainsi pour le cuivre, le rapport $\frac{c_p - c_v}{c_v}$ vaut $4{,}5 \cdot 10^{-3}$ à — 190 °C et $3{,}4 \cdot 10^{-2}$ à 20 °C; il atteint 0,20 à 1 000 °C.

VII.17 Chaleur massique des corps simples solides

Dulong et **Petit** ont établi, en 1819, la LOI suivante : **la capacité calorifique atomique des corps simples à l'état solide est voisine de 25 joules par mole d'atomes et par degré, soit 3 R à la température ordinaire.**

Il n'y a pas lieu de distinguer c_p et c_v dans cet énoncé.

TABLEAU VII.7. — *Capacités calorifiques des corps simples solides* (Ac_p *et* Ac_v) *à 20 °C en* $J \cdot mol^{-1} \cdot °C^{-1}$.

Corps	Ac_p	Ac_v	Corps	Ac_p	Ac_v
Be	16,4		P (blanc)	23,5	
B	11,1		S (octaédrique)	23,5	
C (diamant)	6,23	6,19	Fe	25,1	24,7
C (graphite)	8,55		Cu	24,6	23,8
Na	28,1	26,0	Zn	25,2	23,8
Mg	24,9	24,4	Ag	25,4	24,4
Al	24,3	23,2	Au	25,4	24,5
Si	19,7		Pb	26,5	24,7

Cette loi est vérifiée à 5 % près environ par la plupart des corps simples solides, à la température ordinaire. Ce sont les métaux qui y satisfont le mieux. Seuls, quatre corps simples de masse atomique faible donnent des écarts importants : le beryllium (16), le bore (11), le carbone (diamant 6; graphite 9) et le silicium (20). Toutefois, pour ces corps dont la température de fusion est élevée, la chaleur massique varie rapidement avec la température, et des valeurs de l'ordre de 25 joules par mole d'atomes et par degré sont atteintes à haute température.

Nous sommes donc amenés à étudier les variations de la capacité calorifique atomique Ac avec la température. Tous les corps solides donnent des courbes de

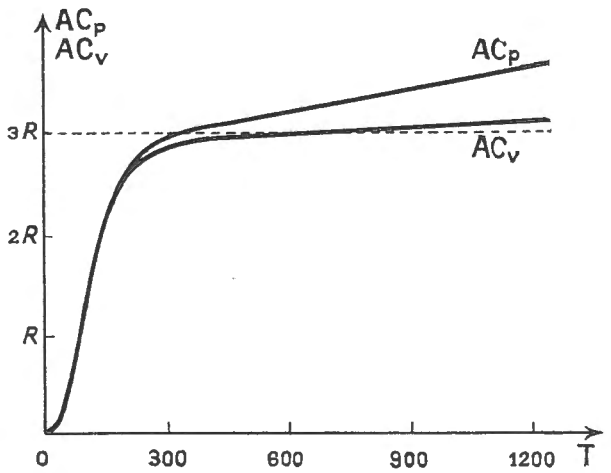


FIG. VII.6. — *Variations de* Ac_p *et* Ac_v *avec la température* (pour le cuivre).

même forme. Au voisinage de 0 K le produit Ac est proportionnel à T^3; l'augmentation est donc de plus en plus rapide. La vitesse de variation passe par un maximum (point d'inflexion de la courbe) et la variation devient lente à la température ordinaire. Dulong et Petit pensaient que Ac_p tend vers la limite 53 joules par mole d'atomes et par degré. *Il n'en est rien :* Ac_v et Ac_p continuent à croître à peu près linéairement jusqu'à la température de fusion.

VII.18 Théorie des chaleurs massiques des corps simples solides

L'étude théorique cherche à établir l'expression de l'énergie interne atomique U_A en fonction de la température. La capacité calorifique à volume constant est liée à U_A par la relation :

$$Ac_v = \left(\frac{\partial U_A}{\partial T}\right)_v.$$

La théorie classique pour les solides est analogue à celle des gaz. L'énergie interne par atome est la somme de six termes carrés : trois représentent l'énergie cinétique de translation, trois autres l'énergie d'oscillation, suivant les trois directions principales. Le théorème d'équirépartition accorde à chacun des termes une même valeur moyenne $\frac{1}{2}kT$, donc pour un atome $3kT$, et pour une mole d'atomes 3RT. La capacité calorifique atomique

$$Ac_v = \left(\frac{\partial U_A}{\partial T}\right)_v = 3R$$

soit environ 25 joules par mole d'atomes et par degré. On retrouve la loi de Dulong et Petit.

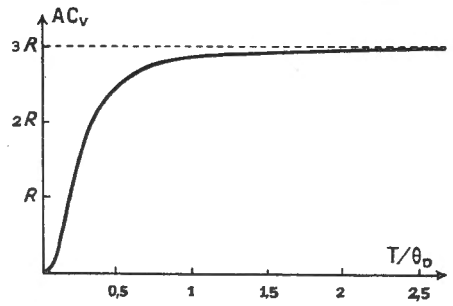


FIG. VII.7. — *Variation de la capacité calorifique atomique* Ac_v *en fonction de la température réduite.*
(Comparer à la courbe de la figure VII.6.)

Comme pour les gaz, la théorie classique ne prévoit pas les variations avec la température. Il faut faire, ici encore, intervenir la Mécanique quantique. Mais le calcul de la quantification de l'énergie est beaucoup plus complexe pour les atomes des solides que pour les molécules des gaz. Une méthode de calcul, due à **Einstein** et calquée sur la théorie des gaz, donne des résultats qui ne sont qu'en accord qualitatif avec l'expérience : on ne retrouve pas la loi en T^3 aux basses températures. Ce sont les travaux de **Debye**, qui en tenant compte des vibrations possibles du solide, ont retrouvé ce résultat. Debye montre qu'on peut définir une température caractéristique θ_D (température de **Debye**), telle qu'en portant en abscisses $\frac{T}{\theta_D}$ et en ordonnées Ac_v, les courbes relatives aux divers corps simples solides coïncident approximativement (fig. VII.7). Des théories plus précises permettent d'expliquer

les écarts (sensibles surtout aux températures très basses et aux températures très élevées).

TABLEAU VII.8. — *Valeurs de* θ_D (K) *pour divers corps.*

Corps	θ_D	Corps	θ_D
Be	1 000	Fe	440
C (diamant)	1 860	Cu	315
Na	160	Ag	215
Mg	290	Au	170
Al	390	Pb	88
Zn	240	NaCl	280
		FeS_2	645

On remarquera la valeur élevée de θ_D pour le diamant, qui se rattache à la non-vérification de la loi de Dulong et Petit à la température ordinaire.

Toutes les théories donnent pour Ac_V une valeur limite égale à 3R (soit environ 25 J . $(mol)^{-1}$. K^{-1}) aux températures élevées. En fait, nous avons déjà remarqué que cette valeur est toujours dépassée. On l'explique par l'anharmonicité des oscillations, et, dans le cas des métaux, par l'existence d'électrons libres qui, en théorie classique, introduiraient un terme égal à $3k$ par électron. Mais, en théorie quantique, le terme électronique n'est qu'un terme correctif beaucoup plus faible. Les deux termes (terme d'anharmonicité et terme électronique) sont proportionnels à T. On peut vérifier leur existence aux hautes températures (les autres causes donnent la valeur constante 3R) et pour les métaux aux basses températures (quelques kelvins), car le terme électronique en T l'emporte sur le terme en T^3. Le terme électronique est déjà important à la température ordinaire, pour le sodium.

VII.19 Chaleur massique des corps composés solides

La capacité calorifique *molaire* d'un composé *solide* est souvent, approximativement égale à la somme des capacités calorifiques atomiques à l'état solide des éléments qui le constituent (loi de Neumann et Kopp). Cette loi n'est, en fait, bien vérifiée que pour quelques composés intermétalliques tels que Ag_3Au (écart de 10^{-3} en valeur relative) dont les constituants ont des structures voisines. Toutefois, la vérification est rarement précise, et les écarts sont — en général — supérieurs aux incertitudes de mesure. Des difficultés se présentent d'ailleurs quand l'un des constituants existe sous plusieurs variétés allotropiques.

Il est fréquent aussi que l'un des constituants soit gazeux à la température ordinaire (oxygène, hydrogène). On peut alors trouver une capacité calorifique de l'élément qui permet une vérification grossière de la loi (17 pour l'oxygène, 10 pour l'hydrogène, en joules par mole d'atomes et par degré).

Les chaleurs massiques des composés varient avec la température comme celles des corps simples. Dans de nombreux cas, on peut définir une température caractéristique de Debye qui donne une courbe coïncidant avec celle des corps simples.

VII.20 Chaleur massique des liquides

La chaleur massique à pression constante *d'un liquide* est différente de celle du même corps à l'état solide. Elle lui est *presque toujours supérieure* et croît avec la

température, sauf dans quelques cas exceptionnels (eau, mercure), où elle présente un minimum.

La dilatation des liquides étant beaucoup plus grande que celle des solides, la différence $c_p - c_v$ est aussi plus grande (voir la formule [X.10 (4)] où le coefficient de dilatation figure au carré). *Elle devient infinie au point critique*, c_v restant fini et c_p devenant infini. Pour l'argon, à 90 K (température normale de solidification), $\frac{c_p}{c_v} = 1{,}9$. Le calcul de c_v, et sa mesure quand c'est possible, montrent qu'au point de fusion la différence des valeurs de c_v pour le solide et le liquide est faible (2% pour l'argon à 90 K). Au contraire de ce qui se passe pour c_p, c_v diminue quand la température augmente.

A cause de la structure complexe des liquides, qu'on ne peut ramener à un modèle simple, aucune théorie quantitative n'a encore été faite de leurs chaleurs massiques. On a seulement montré, et vérifié expérimentalement, que pour les liquides monoatomiques, la capacité calorifique atomique à volume constant, qui est voisine de 3R au point de fusion, tend vers 2R aux températures élevées.

VII.21 Anomalies des chaleurs massiques

Les chaleurs massiques c_p et c_v sont respectivement les dérivées de l'énergie interne et de l'enthalpie massiques, par rapport à T :

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \qquad \text{et} \qquad c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p.$$

Les anomalies des chaleurs massiques traduisent donc des anomalies de ces fonctions d'état. U et H étant liées par une relation simple, chaque anomalie de l'une des fonctions est aussi une anomalie de l'autre. On distingue deux types d'anomalies.

● 1) *Transformation du premier ordre* (*changements d'état*).

Le corps **change d'état** à une certaine température, fonction de la pression. Pour une température donnée, U et H subissent une discontinuité dont la valeur est la chaleur latente de transformation (ΔU sans travail extérieur, ΔH à pression constante). Les dérivées c_v et c_p sont discontinues, elles aussi.

● 2) *Transformations du second ordre* (*changements de structure*).

Pour une certaine température, appelée *température de transition*, les fonctions U et H restant continues, leurs dérivées c_v et c_p sont discontinues. La chaleur massique présente un maximum très aigu (parfois plus de 100 fois la valeur normale), et donc difficile à déterminer avec précision. Puis elle diminue brusquement, continue à décroître pendant quelques degrés avant de reprendre une valeur normale. La courbe donnant la chaleur massique en fonction de la température a la forme de la lettre grecque λ, d'où le nom de transformation λ qu'on donne à ces transformations, dites du second ordre.

Ces transformations correspondent à un **changement de structure** du corps. Elles consistent toujours en un passage d'un état ordonné à un autre moins ordonné.

● Ainsi la disparition du ferromagnétisme au *point de Curie* est liée à la disparition des domaines de Weiss, où les moments magnétiques des atomes étaient parallèles et convenablement liés.

● Des transformations du second ordre se produisent aussi dans les alliages métalliques : dans l'alliage Cu-Zn, les atomes respectifs de cuivre et de zinc sont régulièrement alternés au-dessous de 460 °C; ils sont répartis au hasard au-dessus de 460 °C.

● Le passage de la supraconductivité à la conductivité est aussi une transformation du second ordre.

• Un seul liquide, l'hélium (nombre de masse : 4), subit une transformation du second ordre (à 2,19 K sous la pression de vapeur saturante 37,4 mm de mercure; à 1,74 K sous la pression d'équilibre liquide-solide 39,1 atm).

TABLEAU VII.9. — *Transformations du second ordre.*

Corps	Température de transition	Ac_p (maximale) $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	Nature du phénomène
Fe	772 °C	75	Point de Curie
Cu + Zn	460 °C	109	Passage au désordre
Sn	3,71 K	4,0	Cessation de la supraconductivité
			$Ac_p = 2,72$ à 3,72 K
He	2,19 K	50	Transformation $He_{II} \rightarrow He_I$
			$Ac_p = 6,7$ à 1,6 K
			$Ac_p = 18,4$ à 2,20 K

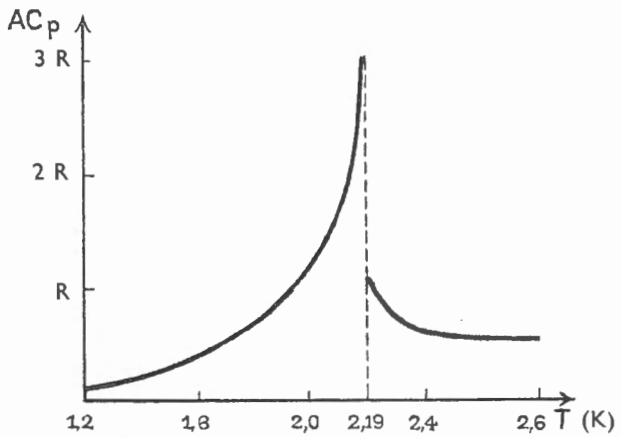


FIG. VII.8. — *Capacité calorifique de l'hélium liquide sous la pression de vapeur saturante.*

EXERCICES

VII.1. — On considère un gaz parfait enfermé dans un récipient parallélépipédique. On repère les vitesses des molécules au moyen d'un trièdre de coordonnées Oxyz formé par trois arêtes du parallélépipède.

a) Calculer l'impulsion exercée sur la paroi xOy par une molécule de masse m, dont la vitesse avant le choc a pour composantes (u_x, u_y, u_z) et, après le choc, (u'_x, u'_y, u'_z). Le choc est parfaitement élastique, mais la paroi ne peut pas être considérée comme rigoureusement plane, ses aspérités étant de dimensions du même ordre que les dimensions des molécules. C'est pourquoi $u'_x \neq u_x$, $u'_y \neq u_y$.

b) Sommer ces impulsions pendant un temps $\delta\tau$ court, mais suffisant pour qu'un grand nombre de molécules aient frappé la paroi, en remarquant que les composantes des vitesses suivant Ox et Oy peuvent avoir des valeurs quelconques tandis que u_z est négatif et u'_z positif. Vérifier qu'on retrouve ainsi les résultats du

paragraphe (VII.6). Comment intervient dans le calcul l'hypothèse de molécules de dimensions très petites?

VII.2. — Calculer le libre parcours moyen d'une molécule sphérique de diamètre σ en considérant les autres molécules du gaz comme fixes, et distribuées au hasard. Remarquer qu'un choc a lieu quand le centre d'une molécule fixe est à la distance σ du centre de la molécule mobile. On trouve ainsi $l = \dfrac{1}{\pi\sigma^2 n_1}$ au lieu de $\dfrac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 n_1}$.

VII.3. — En appliquant le théorème d'équirépartition de l'énergie :

a) Calculer l'énergie cinétique moyenne d'un corps sphérique de masse 1 kg qui peut librement rouler sans glisser sur le fond horizontal d'un récipient contenant un gaz dans les conditions normales (0 °C, 1 atm);

b) Calculer l'amplitude moyenne des oscillations d'un pendule simple de masse 1 kg, de longueur 1 m dans le même gaz. Remarquer que le pendule possède à la fois une énergie cinétique et une énergie potentielle dans le champ de pesanteur.

VII.4. — 1) Un gaz parfait, formé de molécules neutres, occupe à température uniforme un volume V, sous la pression p.

On désigne : par T la température absolue du gaz; par n le nombre de particules élémentaires, en moyenne, par unité de volume; on l'appellera *densité particulaire*; par k (constante de *Boltzmann*), le rapport $\dfrac{R}{N}$ de la constante moléculaire des gaz parfaits R au nombre d'*Avogadro* N.

Exprimer la pression du gaz en fonction des seules données k, n, T.

A. N. :

a) Calculer n avec les données suivantes :

$p = 10^{-3}$ mm de mercure , $T = 300$ K , $k = 1{,}38 \times 10^{-23}$ joule/kelvin.

b) Calculer en atmosphères la pression p correspondant aux données :

$n = 10^{16}$ particules par cm^3 , $T = 10^6$ K.

2) Un gaz, formé de particules de même espèce, occupe. à température uniforme, une région de l'espace de grande étendue, *Région* 1, délimitée d'un côté par une surface plane fictive P.

Les particules de cette région se meuvent librement, sans actions mutuelles. Elles n'y sont soumises à aucune force, mais lorsquelles franchissent le plan P sous l'effet de leur agitation naturelle, elles passent dans la *Région* 2 où elles se trouvent soumises à une force de rappel constante, f, perpendiculaire au plan P.

On adoptera un axe des coordonnées $x'x$ perpendiculaire au plan P et on projettera sur cet axe la vitesse des particules. Cette projection sera appelée *vitesse normale*.

A titre de simplification, on admettra que toutes les particules qui franchissent le plan P, en passant de la région 1 à la région 2, ont même vitesse normale v.

a) Calculer, en fonction de f, intensité de la force de rappel, de m, masse des particules et de v, la profondeur de pénétration des particules dans la région 2. On désignera par δ cette profondeur de pénétration.

b) Dans la couche de pénétration, on délimite un volume cylindrique, normal au plan P et s'appuyant par sa base sur ce dernier, de hauteur δ, et de section droite unité.

n désignant la densité particulaire dans la région 1, déterminer le nombre de particules contenues en moyenne dans cet élément de volume.

c) En isolant par la pensée le volume cylindrique précédent comme on le fait couramment lorsqu'on applique, en statique des fluides, le principe de solidification :

On calculera, par application du paragraphe 1, la force pressante agissant sur

sa base, dans le plan P. On déterminera la résultante des forces de rappel agissant sur les particules qui peuplent le cylindre. En écrira ensuite la condition d'équilibre entre la force pressante et la résultante des forces de rappel, sans tenir compte des forces internes qui s'exercent entre particules.

Déduire de cette condition la vitesse normale v des particules de la région 1, ainsi que leur énergie cinétique normale définie par :

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2.$$

Vérifier que cette énergie ne dépend que de la température absolue du gaz.

A. N. Calculer E_c à la température T = 300 K et l'exprimer en électrons-volts, unité valant $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ joule, dont on rappellera la définition.

3) En utilisant la formule trouvée au paragraphe 1, déterminer la loi de variation de la densité particulaire de l'air avec l'altitude, dans l'atmosphère terrestre supposée isotherme.

Pour cela, on isolera une couche gazeuse horizontale, de très faible épaisseur, à l'altitude z et on écrira la condition d'équilibre entre les forces de pesanteur et les forces pressantes que communique à cette couche gazeuse le milieu ambiant.

On intégrera la relation obtenue.

Application : Construire avec soin la courbe donnant la variation de la densité particulaire de l'air en fonction de l'altitude z.

La température de l'atmosphère sera prise égale à : T = 300 K.

L'air sera assimilé à un gaz parfait de masse moléculaire : M = 29.

Nombre d'Avogadro : $N = 6 \times 10^{23}$.

Accélération de la pesanteur : $g = 9{,}81$ S.I.

On calculera l'altitude à laquelle la densité particulaire est deux fois plus faible qu'au sol.

(*Ecole Polytechnique*)

VII.5. — 1) Soit une particule de masse m, de vitesse $\boldsymbol{v}$, soumise à la force $\boldsymbol{F}$, repérée par son rayon vecteur $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{OM}$, O étant l'origine du repère $Oxyz$ orthonormé et galiléen.

a) En posant $A = m\boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{r}$, exprimer $\dfrac{dA}{dt}$ en fonction de $\boldsymbol{F} \cdot \boldsymbol{r}$ et de l'énergie cinétique E_c de la particule.

b) En déduire que si la particule reste à distance finie du point O et garde une vitesse finie, on a la relation $\langle E_c \rangle = -\dfrac{1}{2} \langle \boldsymbol{F} \cdot \boldsymbol{r} \rangle$ où le symbole $\langle\ \rangle$ représente la valeur moyenne dans le temps.

2) On suppose maintenant que $\boldsymbol{F}$ dérive d'un potentiel $V(r) = -kr^{-n}$.

a) Déduire de 1) *b*) une relation entre $\langle E_c \rangle$ et $\langle V \rangle$.

b) Expliciter le résultat obtenu quand $V(r)$ est un potentiel d'oscillateur harmonique; ce résultat vous semble-t-il familier?

c) Même question qu'en *b*) si $V(r)$ est un potentiel coulombien (ou newtonien).

3) On garde les conditions de 2), et pour une particule de masse m invariable, on considère deux mouvements, sous l'action de la même force $\boldsymbol{F}$ dérivant du même potentiel; on suppose qu'on peut passer du premier au second en multipliant les longueurs par un coefficient α et les temps par un coefficient β.

a) Déduire de 2) *a*) une relation nécessaire entre α, β et n.

b) Que devient cette relation pour le potentiel de l'oscillateur harmonique? Sous quel nom le résultat est-il présenté dans les exposés élémentaires du mouvement harmonique?

c) Que devient la relation pour le potentiel coulombien (ou newtonien)? Sous quel nom le résultat obtenu est-il connu?

4) On considère maintenant un système de N particules de masses m_i, de vitesses $\boldsymbol{v}_i$, de rayons vecteurs $\boldsymbol{r}_i$; la $i^{\text{ème}}$ particule est soumise à une force extérieure au système, $\boldsymbol{F}_i$; elle est également soumise, de la part de chaque particule j du système, à une force $\boldsymbol{F}_{ij}$. En posant $\boldsymbol{r}_{ij} = \boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j$, et en supposant que les $|\boldsymbol{r}_i|$ et $|\boldsymbol{v}_i|$ restent finis, démontrer que l'énergie cinétique totale E_c du système satisfait à la relation

$$\langle E_c \rangle = -\frac{1}{2}\left\langle \sum_i \boldsymbol{F}_i \cdot \boldsymbol{r}_i + \sum_{\text{paires } i,\, j} \boldsymbol{F}_{ij} \cdot \boldsymbol{r}_{ij} \right\rangle.$$

5) Le résultat précédent est appliqué à l'étude de l'équation d'état d'un gaz : on considère le système formé de N molécules identiques de masse m.

a) On se propose d'évaluer les forces extérieures au système qui se manifestent au niveau des parois du récipient de volume V dans lequel sont enfermées les molécules du gaz (on négligera systématiquement les effets dus à la pesanteur). Si p est la pression du gaz, évaluer, en fonction de p, du vecteur unitaire $\boldsymbol{n}$ de la normale extérieure à la paroi, de l'élément de surface dS appartenant à la paroi et du rayon vecteur $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{OM}$ (O étant un point fixe et M le point où l'on prend dS), la contribution à $\left\langle \sum_i \boldsymbol{F}_i \cdot \boldsymbol{r}_i \right\rangle$ des forces extérieures s'exerçant sur le gaz au niveau de l'élément dS. En déduire que l'on a

$$\frac{1}{2}\left\langle \sum_i \boldsymbol{F}_i \cdot \boldsymbol{r}_i \right\rangle = -\frac{3}{2} p\mathrm{V}.$$

b) Lorsque le gaz est parfait, on néglige l'influence des forces internes au gaz. Montrer que les relations établies en 4) et en 5) *a*) permettent de retrouver l'équation d'état du gaz parfait.

6) On considère maintenant un gaz de sphères dures de rayon ρ interagissant par des collisions parfaitement élastiques; on se restreindra aux seules collisions à deux particules.

Au niveau d'une molécule, les forces qu'elle subit dans ses collisions avec les autres molécules sont des forces de pression qui s'exercent au niveau de la sphère de rayon 2ρ centrée sur le centre de la molécule considérée; cette sphère représente en effet la limite du volume interdit aux centres des autres molécules.

En déduire la quantité $\langle \boldsymbol{F}_{ij} \cdot \boldsymbol{r}_{ij} \rangle$ en précisant son signe et montrer que l'équation d'état prend la forme :

$$p(\mathrm{V} - b) = Nk\mathrm{T}$$

et préciser la valeur du « covolume » b en fonction de N et ρ. Ce covolume est-il une grandeur intensive ou extensive?

7) Les molécules du 6) interagissent en plus par un potentiel attractif

$$U(r) = -Ar^{-n}$$

où r représente la distance du centre des deux molécules en interaction. On suppose ce potentiel suffisamment faible pour ne pas affecter l'homogénéité de la répartition en volume des molécules.

a) Évaluer la contribution à $\left\langle \sum_{ij} \boldsymbol{F}_{ij} \cdot \boldsymbol{r}_{ij} \right\rangle$ de ces forces attractives et montrer que le gaz ne peut être stable que si l'exposant n est supérieur à 3.

b) Cette condition étant supposée satisfaite, déterminer la forme de l'équation d'état et montrer qu'elle se déduit de celle du 6) par l'adjonction à la pression p d'un terme correctif dont on montrera le caractère intensif.

N. B. Pour résoudre les questions 6) et 7), on utilisera le fait que l'énergie cinétique moyenne d'une molécule d'un gaz monoatomique à la température absolue T est $\frac{3}{2} k\mathrm{T}$, k désignant la constante de Boltzmann, même si ce gaz n'est pas parfait.

(Centrale)

CHAPITRE VIII

SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

VIII.1 Transformations réversibles

Le Second Principe de la Thermodynamique fait jouer un rôle particulier aux transformations appelées réversibles. Une *transformation réversible* est telle qu'on en peut inverser le sens par une modification infiniment petite des paramètres extérieurs du système; le système est donc dans une suite d'états infiniment voisins d'états d'équilibre et la transformation est infiniment lente.

Les transformations réelles sont toujours non réversibles, mais on peut réaliser des transformations réelles dont les états successifs sont aussi voisins qu'on veut de ceux d'une transformation réversible, que celle-ci ait lieu dans un sens ou dans l'autre. Une *transformation réversible*, où un système passe d'un état A à un état B, *est la limite commune de transformations réelles* permettant les unes de passer de l'état A à l'état B, les autres de l'état B à l'état A. Dans les états successifs de la transformation réversible frontière, les paramètres d'état sont les limites communes des paramètres d'état de ces transformations réelles (donc non réversibles). L'habitude est d'appeler aussi transformations réversibles les transformations réelles infiniment voisines de transformations réversibles.

Si une transformation est réversible, on peut, sans pratiquement modifier les paramètres d'état, en inverser le sens et faire passer le système par tous les états de la transformation directe. Le travail prend alors une valeur opposée à celle de la transformation directe, puisque, par exemple, la pression reprend les mêmes valeurs, tandis que les variations de volume prennent des valeurs opposées. La variation d'énergie interne prenant elle aussi une valeur opposée, il en est de même pour la chaleur. *Dans deux transformations réversibles inverses le travail et la chaleur échangés avec l'extérieur ont respectivement des valeurs opposées.* Ce résultat n'est généralement pas vérifié pour des transformations réelles quelconques permettant de faire passer un système soit d'un état A à un état B, soit de l'état B à l'état A. Mais la propriété n'est pas spécifique des transformations réversibles : elle est vraie, par exemple, pour les transformations à pression constante, même irréversibles, entre deux états.

VIII.2 Causes d'irréversibilité

La définition précédente permet de savoir si une transformation est réversible ou non. Mais il est commode de connaître les *causes d'irréversibilité* les plus souvent rencontrées :

- 1) **Les phénomènes de frottement.**

Les forces de frottement ont un travail négatif quelle que soit la transformation. Nous avons vu (**III.7**) que ce travail s'accompagne de chaleur, égale en valeur absolue, reçue par les parties de système en contact. Il est impossible de renverser le sens de cet échange. L'existence de phénomènes de frottement rend la transformation irréversible.

Mais on peut se demander s'il n'existe pas de transformation limite réversible. Il faut alors distinguer le cas des frottements solides de celui des frottements visqueux.

Dans le cas du *frottement solide*, la force de frottement a une valeur non infiniment petite quelle que soit la vitesse et est en sens inverse de celle-ci. La force n'a pas même limite (qui ne pourrait être que nulle) quand on fait tendre la vitesse vers zéro dans un sens ou dans l'autre. Si on inverse la transformation, le travail ne change pas de signe, comme il devrait le faire pour que la transformation soit réversible. *Il n'existe pas de transformation limite réversible.*

Dans le cas du *frottement visqueux*, les forces de frottement s'annulent avec la vitesse. Leur limite nulle est la même, qu'on fasse tendre la vitesse vers zéro dans un sens ou dans l'autre. *Le frottement visqueux n'empêche pas la possibilité d'une transformation limite réversible.* Pour une transformation infiniment lente, la puissance des forces de frottement visqueux est un infiniment petit du second ordre, alors que celle des autres forces est du premier ordre : on peut ne pas tenir compte du frottement visqueux.

Il en est en particulier ainsi pour l'*effet Joule* en électricité, qu'on peut assimiler à un tel frottement. La puissance de l'effet Joule (RI^2) est du second ordre par rapport à l'intensité, alors que la puissance fournie par le générateur (EI) est du premier ordre.

● 2) **Les phénomènes de diffusion.**

Le mélange homogène dë deux corps peut être obtenu par simple mise en contact. C'est ainsi qu'on peut mélanger deux liquides ou deux gaz. Le mixage peut s'accompagner d'un changement d'état physique : évaporation d'un liquide ou sublimation d'un solide en présence d'un gaz, dissolution d'un solide dans un liquide, obtention d'eau salée par mise en contact de glace et de chlorure de sodium. Il y a diffusion de chacun des corps dans l'autre. Tous ces phénomènes sont irréversibles : on ne voit pas quels paramètres il faudrait modifier infiniment peu pour que les corps mélangés se séparent. La réalisation réversible d'un mélange est une opération difficile (voir **VIII**.15).

De ces phénomènes de diffusion, on doit rapprocher les détentes irréversibles des gaz dont nous avons vu des exemples au chapitre V : détentes de Joule-Gay-Lussac et de Joule-Thomson. La vaporisation d'un liquide ou la sublimation d'un solide dans un récipient initialement vide sont des phénomènes irréversibles analogues.

● 3) **Les échanges de chaleur.**

Pour qu'un échange de chaleur se produise entre deux systèmes, ils doivent être à des températures différentes, et la chaleur est reçue par le système le plus froid. Pour que l'échange soit réversible, il faut qu'ils soient à des températures infiniment voisines, de telle sorte qu'une variation infiniment petite d'une des températures permette d'inverser le sens de l'échange. La transformation réversible limite est celle de systèmes à la même température. Les échanges de chaleur à l'intérieur d'un système peuvent se ramener au cas précédent en séparant le système en plusieurs parties qui échangent de la chaleur entre elles. En résumé, *tout échange de chaleur entre systèmes ou parties de système est réversible si, et seulement si, les parties qui échangent de la chaleur sont à des températures infiniment voisines* (à la limite égales).

● 4) **Les réactions chimiques.**

Les réactions chimiques réellement observées par mise en présence des corps réagissants sont généralement irréversibles et les paramètres d'état du système, différents de ceux d'un système en équilibre. Pour réaliser une transformation réversible, il faut que le système soit dans un état voisin d'un état d'équilibre chimique. Une très légère modification de la pression, de la température ou de la quantité d'un des constituants permet alors de changer le sens de la réaction chimique.

Il est un autre cas où une réaction chimique peut avoir lieu réversiblement : c'est celui des réactions électrochimiques. L'équilibre est obtenu lorsque la différence de potentiel aux bornes de la pile est égale à sa force électro-motrice (et de sens convenable). Si on augmente ou si on diminue infiniment peu cette différence de potentiel, la réaction se produira dans un sens ou dans l'autre. On notera que l'intensité du courant sera alors infiniment petite : l'effet Joule est négligeable (voir 1) et n'introduit pas d'irréversibilité.

Remarque

Lorsqu'un système possède une énergie cinétique macroscopique, il n'est pas dans un état voisin d'un état d'équilibre thermodynamique, puisque celui-ci suppose l'équilibre mécanique. Il est cependant possible qu'il existe un référentiel où le système soit au repos mécanique et où les transformations qu'il subit soient réversibles. Les propriétés du système qui subit une telle transformation sont, en grande partie, les mêmes que celles d'un système qui subit une transformation réversible. Nous dirons que la transformation est *idéale*.

Plus généralement, une transformation est *idéale* si, le système étant découpé en parties (au besoin infiniment petites) qui sont chacune au repos *mécanique* dans un référentiel convenable, ces parties subissent des transformations réversibles dans ces référentiels. Une transformation sera dite irréversible si elle n'est ni réversible, ni idéale.

Le cas le plus simple de mouvement est celui où le système se meut comme un solide (il n'y a pas de mouvement relatif des différentes parties les unes par rapport aux autres). Le système définit alors un référentiel où il est au repos.

Si des parties en contact d'un même système ont un mouvement relatif, le travail des forces de contact est toujours négatif (le cas où le travail est nul est un cas idéal), la transformation est donc irréversible. On montre alors que le système tend vers un état de mouvement où il se meut comme un solide, s'il n'est pas soumis à des forces extérieures qui maintiennent les mouvements relatifs des différentes parties.

VIII.3 Énoncé du Second Principe

Le Premier Principe de la Thermodynamique exprime l'existence d'une grandeur, l'énergie interne, qui reste constante au cours des transformations d'un système isolé : on dit que c'est un *Principe de conservation*. Mais si E et E' sont deux états du système, il ne permet pas de savoir, si celui-ci peut passer de E à E' ou de E' à E.

Le Second Principe de la Thermodynamique permet de répondre à cette dernière question : on dit que c'est un *Principe d'évolution.* Alors que le Premier Principe faisait jouer des rôles symétriques au travail et à la chaleur le Second Principe leur fait jouer des rôles dissymétriques.

SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

On peut définir, pour tout système, une fonction d'état appelée **entropie** (notée S) *qui a les propriétés suivantes :*

a) *l'entropie est une grandeur extensive additive :* si on découpe le système en différentes parties, l'entropie du système est la somme des entropies partielles ;

b) *l'entropie d'un système augmente strictement dans une transformation adiabatique irréversible ; elle reste constante dans une transformation adiabatique réversible ou idéale ;*

c) *dans une transformation non adiabatique la variation d'entropie est la somme de deux termes, l'un relatif aux échanges de chaleur avec l'extérieur et dont le signe peut être quelconque, l'autre relatif aux transformations internes qui varie comme dans le cas* b ;

d) *un échange de travail ne modifie pas par lui-même l'entropie.*

VIII.4 Variation d'entropie au cours d'un échange de chaleur. Température thermodynamique

● Soient deux systèmes isothermes dont le seul échange énergétique soit un transfert de chaleur d'un système sur l'autre. Nous considérerons un échange élémentaire pour que la température de chaque système puisse être considérée comme constante pendant la transformation. Cet échange est irréversible si les deux systèmes sont à des températures différentes, il est réversible si elles sont infiniment voisines (en toute rigueur la transformation réversible limite est obtenue à l'équilibre thermique). Numérotons 1 le système à plus haute température, 2 le système à plus basse température, c'est-à-dire que les chaleurs mises en jeu δQ_1 et δQ_2 soient telles que :

$$\delta Q_1 < 0 \quad , \quad \delta Q_2 > 0 \quad , \quad \delta Q_1 + \delta Q_2 = 0.$$

L'ensemble constitue un système isolé. S_1 et S_2 étant les entropies des deux systèmes, l'entropie du système total est $S_1 + S_2$ (**VIII.3** a) et sa variation est positive ou nulle (b) :

$$dS_1 + dS_2 \geqslant 0,$$

l'égalité étant vérifiée si, et seulement si, la transformation est réversible. En divisant par $\delta Q_2 = -\delta Q_1 > 0$:

$$\frac{dS_2}{\delta Q_2} \geqslant \frac{dS_1}{\delta Q_1}. \qquad (1)$$

Sauf pour des systèmes extrêmement particuliers, dont nous donnerons un exemple plus loin, les termes des deux membres sont positifs. On peut donc aussi écrire :

$$\frac{\delta Q_1}{dS_1} \geqslant \frac{\delta Q_2}{dS_2} > 0. \qquad (2)$$

Lorsque l'échange de chaleur est réversible, l'égalité $\frac{\delta Q_1}{dS_1} = \frac{\delta Q_2}{dS_2}$ traduit l'égalité des températures, puisqu'elle est satisfaite si, et seulement si, la transformation est réversible, donc les températures des deux systèmes égales. $\frac{\delta Q}{dS}$ peut donc servir à mesurer la température. Cette grandeur est appelée température thermodynamique du système.

Nous montrerons (**VIII.14**) que la température absolue du thermomètre à gaz parfait (**IV.6**) est une température thermodynamique et c'est toujours elle que nous utiliserons. Nous poserons donc :

$$\frac{\delta Q}{dS} = T \quad ; \quad dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

● Lorsque l'échange de chaleur est irréversible, les températures des deux systèmes étant différentes, la relation (2) est une inégalité stricte :

$$\frac{\delta Q_1}{dS_1} > \frac{\delta Q_2}{dS_2},$$

c'est-à-dire $T_1 > T_2$.

La température absolue satisfait à une relation d'ordre. Le Second Principe de définition des températures (**IV.1**) est une *conséquence* du Second Principe de la Thermodynamique.

Remarques

1) La température thermodynamique est par définition une grandeur *mesurable* (rapport de deux grandeurs mesurables).

2) Le choix de l'unité de température détermine l'unité d'entropie. Dans le système S.I. l'unité de température thermodynamique est le kelvin (K) : c'est une unité telle que la température thermodynamique du point triple de l'eau soit 273,16 K. L'unité d'entropie du système S.I. est le joule par kelvin (JK^{-1}).

3) La relation (1) n'exclut pas la possibilité de températures négatives. Le lecteur vérifiera que, au sens de (**IV.1, 2**), toute température négative est « supérieure » à toute température positive, la température $(+\infty)$ coïncidant avec la température $(-\infty)$; l'ordre des températures négatives est le même que celui des nombres qui les mesurent. La température « la plus basse » est le zéro des températures positives (0^+), la température « la plus haute » est le zéro des échelles négatives (0^-). On retrouverait la même relation d'ordre entre les températures et les nombres qui les mesurent, en choisissant pour cette mesure $-\frac{1}{T}$, mais alors, toutes les températures usuelles seraient négatives.

Un exemple de système à température négative possible est celui d'un ensemble de moments magnétiques d'atomes d'un cristal ayant un spin nucléaire. Les interactions entre ces spins sont beaucoup plus importantes qu'avec le reste du réseau cristallin ce qui permet l'établissement d'un équilibre incomplet (fin de **III.8**). Il est possible en les orientant dans un champ magnétique intense qu'on supprime ensuite, d'atteindre des états de grande énergie et d'entropie faible, l'état d'équilibre statistique entre

les spins étant rapidement atteint. On voit qu'il ne s'agit pas d'un système au sens habituel du terme; mais, les conditions d'application de la Thermodynamique statistique étant remplies (interaction interne forte et externe faible), on peut définir les grandeurs thermodynamiques spécifiques : équilibre statistique, entropie, température. Le système des spins pris à température négative évolue ensuite par cession de chaleur au reste du réseau : son énergie diminue et son entropie augmente, ce qui est caractéristique d'une température négative. Quand la température infinie est atteinte, l'entropie diminue en même temps que l'énergie : la température devient positive jusqu'à atteindre la température d'équilibre avec le reste du réseau.

VIII.5 Calcul de l'entropie d'un système

La relation $dS = \frac{\delta Q}{T}$ permet de calculer la variation d'entropie au cours d'une transformation réversible non adiabatique, c'est-à-dire d'une transformation réversible quelconque. Si E_0 est un état de référence dont on pose conventionnellement l'entropie égale à S_0, l'entropie S dans l'état E est telle que

$$S - S_0 = \int_{E_0}^{E} \frac{dQ}{T},$$

l'intégrale étant calculée sur une transformation réversible.

Cette expression reste encore valable si l'échange de chaleur n'est pas réversible à condition que le système reste constamment en équilibre (même incomplet) et ne soit pas le siège de transformations internes irréversibles. On pourrait en effet réaliser la même transformation du système réversiblement. Il en est ainsi d'un système que l'on chauffe, par mise en contact avec une source de chaleur à température élevée, par l'intermédiaire d'un corps mauvais conducteur de la chaleur.

Il est possible, par la même relation, de calculer l'entropie d'états hors d'équilibre, à condition qu'ils puissent être traités comme de faux équilibres (mélange d'hydrogène et d'oxygène à la température ordinaire, morceau d'acier présentant une aimantation rémanente), ou même seulement si leur évolution est assez lente pour qu'elle soit négligeable pendant l'échange de chaleur. Il n'est, par contre, pas possible de déterminer ainsi l'entropie de systèmes en état d'évolution rapide, donc irréversible (milieu en cours de réaction rapide, gaz en cours de détente).

On peut généraliser le résultat au calcul de la variation d'entropie d'un système, lorsque la seule cause d'irréversibilité est due à l'échange de chaleur entre les différentes parties du système (aux températures T_k) ou avec le milieu extérieur. La variation d'entropie est alors :

$$dS = \sum_k \frac{\delta Q_k}{T_k},$$

δQ_k désignant la chaleur reçue (positive) ou fournie (négative) par la partie du système à la température T_k, puisque la même transformation pourrait être réalisée réversiblement, par mise en contact des diverses parties du système avec des sources de chaleur aux températures T_k.

VIII.6 Transformations irréversibles. Travail non compensé

● Lorsque la transformation d'un système comporte des causes d'irréversibilité autres que celles dues à des transferts de chaleur, la variation d'entropie est *supérieure*. On trouve :

$$dS \geqslant \sum_k \frac{\delta Q_k}{T_k},$$

l'égalité étant vérifiée si, et seulement si, il n'y a pas d'autres causes d'irréversibilité que celles dues éventuellement aux échanges de chaleur.

● Si le système est tout entier à la même température T, le seul échange de chaleur qui puisse faire varier l'entropie est l'échange δQ avec l'extérieur. On peut alors poser :

$$dS = \frac{\delta Q + \delta \mathscr{T}}{T}, \quad \delta \mathscr{T} \geqslant 0. \tag{3}$$

$\delta \mathscr{T}$ est appelé *travail non compensé*. Il est nul si, et seulement si, la transformation est réversible (l'échange de chaleur mis à part). Son calcul direct n'est ordinairement pas simple et on ne peut pas en donner d'expression générale.

Toutefois lorsque l'*irréversibilité est liée à l'apparition de chaleur par frottement* entre deux parties du système (toujours supposé être isotherme, ce qui suppose la transformation assez lente, si elle ne dure pas un temps infiniment petit), le travail non compensé est opposé au travail de frottement (il est donc positif), puisque la même transformation peut être réalisée par voie réversible sans frottement, en apportant de l'extérieur le même travail et la même quantité de chaleur. On justifie en même temps le signe négatif du travail de frottement.

Si le frottement a lieu avec le milieu extérieur cette expression du travail non compensé n'est plus valable, car on ignore la répartition de la chaleur de frottement entre le système et le milieu extérieur.

● Au cours d'une *transformation finie*, la température du système pouvant varier (mais celle-ci restant uniforme à chaque instant), la variation d'entropie satisfait aux relations :

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} + \int_1^2 \frac{d\mathscr{T}}{T},$$

$$S_2 - S_1 \geqslant \int_1^2 \frac{dQ}{T},$$

l'égalité étant vérifiée si, et seulement si, la transformation interne est réversible.

VIII.7 Équilibre d'un système qui ne peut subir que des transformations adiabatiques

Si un système ne peut subir que des transformations adiabatiques, son entropie ne peut qu'augmenter au cours de ces transformations. Les états d'équilibre sont donc ceux d'*entropie maximale*, compte tenu des contraintes imposées, aucune transformation n'étant possible à partir d'un tel état.

On notera que, en général, la condition de maximum de l'entropie est, à elle seule, insuffisante pour déterminer l'équilibre. Il convient en outre de préciser les autres conditions extérieures imposées. Ainsi, si le système est isolé énergétiquement (système de volume constant, si seules les forces de pression peuvent travailler), il faut ajouter la condition $U = c^{te}$. Si le système est maintenu à pression constante (et si seules les forces de pression peuvent travailler), il faut ajouter la condition $H = c^{te}$.

L'état d'équilibre ainsi obtenu est stable. Si on écarte le système de son état d'équilibre, ce qui diminue son entropie d'une quantité aussi petite qu'on veut, le système ne pourra évoluer que par augmentation de son entropie. L'état du système tendra vers l'état d'équilibre.

On notera en outre que l'état d'équilibre est nécessairement de température uniforme, faute de quoi des échanges de chaleur irréversibles se produiraient à l'intérieur du système.

VIII.8 Transformations cycliques. Relation de Clausius

Lorsqu'un système décrit un *cycle*, la *variation totale d'entropie est nulle*, puisque le système revient à son état initial. Le système est supposé échanger de la chaleur avec une ou plusieurs sources à température constante ou variable.

● Si la transformation est *réversible*, on doit supposer le système à température uniforme et égale à la température de la source lorsqu'il y a échange de chaleur, pour que chaque état soit un état d'équilibre. On exprime que la variation d'entropie est nulle en écrivant :

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \qquad \text{(égalité de Clausius)}$$

(le cercle sur le signe $\int$ rappelle qu'il s'agit d'un cycle).

L'expression reste valable si les états successifs du système sont des états d'équilibre (T désignant alors la température du système qui peut être différente de celle de la source) comme nous l'avons montré plus haut (**VIII.5**).

● Si la transformation est *irréversible*, considérons l'ensemble formé par le système lui-même et les sources de chaleur, dont on peut supposer sans changer les propriétés de la transformation qu'elles ne participent à aucun échange énergétique autre que l'échange de chaleur avec le système étudié. On peut ramener l'ensemble (système, sources) à son état initial en rendant (ou retirant) aux sources la chaleur qu'elles ont fournie (ou retirée) au système. L'ensemble aura alors décrit un cycle, dans lequel les seuls échanges de chaleur avec l'extérieur sont ceux que nous venons de considérer. La variation d'entropie de l'ensemble est nulle et le terme correspondant aux échanges extérieurs (ici avec les sources) se calcule à partir des températures de ces sources :

$$\Delta S_e = \oint \frac{dQ}{T_s}.$$

Le terme correspondant aux transformations internes ΔS_i est nécessairement positif (**VIII.3 c**) puisque la transformation interne est irréver-

sible (parce que la transformation interne du système étudié ou les échanges de chaleur du système avec les sources sont irréversibles). La somme $\Delta S_e + \Delta S_i$ étant nulle, ΔS_e est négatif :

$$\oint \frac{dQ}{T_S} < 0.$$

● En conclusion, pour une transformation *cyclique* quelconque

$$\oint \frac{dQ}{T_S} \leqslant 0 \qquad \text{(relation de Clausius)},$$

l'égalité ne pouvant être satisfaite que si la transformation est réversible, tant du point de vue des transformations internes que des échanges de chaleur avec l'extérieur.

Remarques

1) Dans le cas d'une transformation réversible, la température de la source T_S est à chaque instant égale à celle du système. Dans le cas d'une transformation irréversible elle en est, en général, différente et la température du système n'intervient pas dans le calcul. L'inégalité reste vérifiée si, dans certains états, la température du système ne peut pas être définie même localement.

2) Si, au cours du cycle, le système n'échange de chaleur qu'avec un nombre fini de sources de températures constantes, la transformation pouvant en outre comporter des parties adiabatiques, la relation de Clausius s'écrit :

$$\Sigma \frac{Q_S}{T_S} \leqslant 0,$$

Q_S étant la chaleur échangée avec la source à la température T_S.

VIII.9 Transformations ouvertes

Soit un système qui passe d'un état 1 à un état 2 par une transformation quelconque réversible ou non. Supposons qu'on ramène le sytème à son état initial par une transformation réversible. L'ensemble des deux transformations forme un cycle et la relation de Clausius peut s'écrire :

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T_S} + \int_2^1 \frac{dQ}{T_S} \leqslant 0,$$

T_S désignant la température, généralement variable, de la ou des sources de chaleur, les deux intégrales étant relatives aux deux transformations successives. L'égalité est vérifiée si, et seulement si, la première transformation est réversible.

La deuxième intégrale relative à une transformation réversible est égale à la variation d'entropie $S_1 - S_2$ entre l'état final 1 et l'état initial 2, puisque lors des échanges de chaleur la température du système est égale à la température de la source. En introduisant cette variation, on obtient :

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T_S} \leqslant S_2 - S_1.$$

Cette relation est vérifiée pour une transformation quelconque. L'égalité n'est satisfaite que si la transformation est réversible. Elle s'identifie alors à l'expression de la variation d'entropie établie en **VIII.5**.

VIII.10 Énoncés de Thomson et de Carnot du Second Principe

Si le système, au cours d'un cycle, n'échange de la chaleur qu'avec *une seule source à température constante*, la transformation est dite *monotherme*. La relation de Clausius s'écrit alors $\frac{Q}{T} \leqslant 0$ et par conséquent $Q \leqslant 0$.

Le travail W qui est l'opposé de Q (transformation cyclique) est donc positif ou nul. On peut énoncer les deux résultats suivants.

1) *Un système qui subit une transformation cyclique monotherme reçoit nécessairement du travail et fournit nécessairement de la chaleur. Ces deux quantités sont nulles si, et seulement si, la transformation est réversible* (énoncé de *Thomson* ou de *Kelvin*).

2) *Pour qu'un système décrivant un cycle fournisse du travail, il doit nécessairement échanger de la chaleur avec au moins deux sources à des températures différentes* (énoncé de *Carnot*).

Ces deux résultats constituent des énoncés historiques du Second Principe. Ils permettent l'introduction de l'entropie par l'étude des transformations réversibles. Mais ils sont moins restrictifs pour les transformations irréversibles, car, ne faisant intervenir que les échanges de chaleur avec l'extérieur, ils ne donnent, dans une transformation ouverte, que la relation de Clausius et non l'inégalité donnée en (**VIII.6**). On pourrait imaginer une transformation interne irréversible s'accompagnant d'une diminution d'entropie, pourvu que celle-ci soit compensée par un apport de chaleur extérieur permettant un accroissement global de l'entropie.

VIII.11 Machines dithermes. Théorème de Carnot

● Du point de vue des échanges de chaleur, le cycle le plus simple qui permet d'obtenir du travail, est celui d'un système qui échange de la chaleur avec deux sources (transformation ditherme). Le cycle réversible le plus simple est alors le *cycle de Carnot* composé de deux transformations isothermes au cours desquelles le système échange de la chaleur respectivement avec les deux sources, séparées par deux transformations adiabatiques qui permettent au système de passer de la température de l'une des sources à celle de l'autre. La figure (VIII.1) représente un tel cycle pour un gaz parfait.

Pour un cycle ditherme, la relation de Clausius s'écrit, T_1 et T_2 étant les températures des deux sources :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leqslant 0.$$

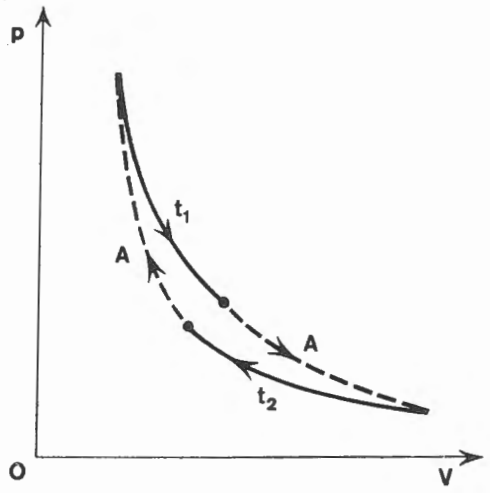


FIG. VIII.1. — *Cycle de Carnot d'un gaz parfait* (isothermes en trait plein, adiabatiques en trait pointillé).

Le travail W est tel que :

$$\begin{cases} W + Q_1 + Q_2 = 0 & \text{(transformation cyclique)} \\ W < 0 & \text{(le système } \textit{fournit} \text{ du travail)} \\ Q_1 + Q_2 > 0 \end{cases}$$

On peut écrire cette dernière inégalité

$$-\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_1} < 0;$$

en additionnant membre à membre avec la relation de Clausius, il vient

$$Q_2\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) < 0 \quad \text{(inégalité stricte).}$$

On peut toujours supposer $T_1 > T_2$, donc $\dfrac{1}{T_2} - \dfrac{1}{T_1}$ positif. La chaleur échangée avec la source froide (c'est-à-dire à plus basse température) est négative : elle reçoit de la chaleur. Alors Q_1 est positive puisque $Q_1 + Q_2$ l'est aussi. Le bilan énergétique peut donc s'exprimer ainsi : la source chaude fournit au système la chaleur Q_1, celui-ci en restitue $|Q_2|$ à la source froide, la différence étant « transformée » en travail. Le système apparaît comme une source de travail : c'est une *machine thermique.*

● On appelle *rendement thermique* de la machine le nombre

$$\eta = -\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}.$$

On voit immédiatement que η est positif (W et Q_1 de signes contraires) et plus petit que un (Q_1 et Q_2 de signes contraires).

En multipliant les deux membres de la relation de Clausius par $\frac{T_2}{Q_1}$ (qui est positif), on obtient, en introduisant η :

$$\frac{T_2}{T_1} + \frac{Q_2}{Q_1} \leqslant 0,$$

$$\eta \leqslant 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

l'inégalité étant vérifiée si, et seulement si, la machine fonctionne réversiblement. On peut donc énoncer le

THÉORÈME DE CARNOT.

1) *Toutes les machines thermiques réversibles fonctionnant entre deux sources à des températures données ont le même rendement :* $1 - \frac{T_2}{T_1}$.

2) *Les machines irréversibles fonctionnant entre ces mêmes sources ont un rendement inférieur à celui des machines réversibles.*

VIII.12 Exemples de calculs de variations d'entropie

● 1) *Variation d'entropie au cours d'une élévation de température isobare, ou isochore.*

La transformation est supposée faite sans changement d'état physique, et sans réaction chimique. La chaleur mise en jeu pendant une variation élémentaire de température dT a pour expression

$$\delta Q = C\, dT,$$

C étant la capacité calorifique isobare, ou isochore, selon la transformation.

La variation d'entropie est

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C\,\frac{dT}{T},$$

où T est la température du système.

Quand on passe d'un état A à un état B :

$$\boxed{S_B - S_A = \int_{T_A}^{T_B} \frac{C\, dT}{T}}$$

Si on peut supposer C constant entre T_A et T_B, on écrit

$$S_B - S_A = C \operatorname{Log} \frac{T_B}{T_A}.$$

On peut alors choisir comme expression de l'entropie la fonction

$$S = C \operatorname{Log} \frac{T}{T_0},$$

T_0 étant la température de l'état de référence, d'entropie nulle.

Remarque

Certains problèmes de Thermodynamique exigent la fixation de la valeur de S autrement qu'à une constante additive près. On est amené

à choisir comme état d'entropie nulle, l'état du corps au zéro absolu (on démontre qu'il n'est pas nécessaire de fixer la pression).

Les relations précédentes montrent que cela n'est possible que si C tend vers zéro dans ces conditions.

Le *Principe de Nernst* ou « *Troisième Principe de la Thermodynamique* » (énoncé en 1906) affirme la possibilité de choisir un tel état, comme état de référence pour l'entropie.

L'expérience confirme les hypothèses de Nernst. Ainsi, les chaleurs massiques des solides s'annulent au zéro absolu (théorie de Debye, **VII.**18).

Un gaz parfait ne peut être parfait jusqu'au zéro absolu, sinon la relation de Mayer $M(c_p - c_v) = R$ entraînerait $c_p \neq 0$. Cela revient à observer que la notion de gaz parfait perd tout caractère physique au zéro absolu.

● 2) *Variation d'entropie par changement d'état.*

Un système subit un changement d'état réversible à température constante, donc aussi à pression constante (c'est la pression d'équilibre).

Soit m la masse de corps qui change d'état, L la chaleur latente massique de changement d'état. La chaleur reçue par le système est

$$Q = m\,L.$$

La variation d'entropie est

$$\boxed{\Delta S = \frac{mL}{T}}$$

puisque la température est constante.

VIII.13 Entropie d'un gaz parfait

La chaleur mise en jeu dans une transformation réversible élémentaire s'écrit (**VI.**10) :

$$\delta Q = m\,c_v\,dT + p\,dV.$$

La variation correspondante d'entropie, T étant la température du gaz, s'écrit :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = mc_v\,\frac{dT}{T} + \frac{p\,dV}{T}.$$

D'après l'équation d'état :

$$T = \frac{M}{mR}\,p\,V,$$

et

$$dS = m\left[c_v\,\frac{dT}{T} + \frac{R}{M}\,\frac{dV}{V}\right].$$

On voit que dS est une différentielle puisque c_v ne dépend que de T.

Si on admet que c_v est une constante, on peut exprimer simplement l'entropie. En tenant compte de la relation de Mayer :

$$dS = m\,c_v\left[\frac{dT}{T} + (\gamma - 1)\,\frac{dV}{V}\right].$$

On trouve pour expression de S (indice 0 pour l'état de référence) :

$$\boxed{S = m\,c_v\,\mathrm{Log}\left[\frac{T}{T_0}\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\gamma-1}\right]}$$

D'autres expressions s'obtiennent en tenant compte de l'équation d'état :

$$S = m\, c_v \operatorname{Log}\left[\frac{p}{p_0}\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\gamma}\right],$$

$$S = m\, c_v \operatorname{Log}\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\gamma}\left(\frac{p_0}{p}\right)^{\gamma-1}\right].$$

En écrivant que l'entropie ne varie pas, on retrouve les diverses équations des adiabatiques réversibles.

Cas particulier

La variation d'entropie au cours d'une transformation *isotherme* s'obtient en intégrant dS (avec $dT = 0$) :

$$S_2 - S_1 = \frac{m}{M} R \operatorname{Log} \frac{V_2}{V_1}.$$

On peut aussi l'écrire

$$S_2 - S_1 = \frac{m}{M} R \operatorname{Log} \frac{p_1}{p_2}.$$

VIII.14 L'échelle thermométrique des gaz parfaits est une échelle thermodynamique

On peut s'étonner que nous n'ayons pas eu besoin du Second Principe pour exprimer que dS est une différentielle. C'est que nous avons *admis* (VIII.4) que la température du thermomètre à gaz parfait était une température thermodynamique. En exprimant que $dS = \frac{\delta Q}{\theta}$ (θ étant une température thermodynamique quelconque) est une différentielle, nous allons *démontrer* que T est une température thermodynamique. La variation d'entropie d'un gaz parfait s'écrit donc :

$$dS = \frac{\delta Q}{\theta} = \frac{m\, c_v}{\theta} dT + \frac{p\, dV}{\theta}$$

$$= m\left[\frac{c_v}{\theta} dT + \frac{RT}{M\,\theta\,V} dV\right]$$

On exprime que dS est une différentielle en écrivant :

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{c_v}{\theta}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{M\,\theta\,V}\right).$$

La première dérivée, calculée à T constante, est nulle, puisque c_v et θ ne dépendent que de la température. La deuxième dérivée est donc aussi nulle, V restant constant et

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{T}{\theta}\right) = 0.$$

On peut remplacer ∂ par d, puisque T et θ ne dépendent pas de V. Il vient alors en intégrant :

$$\frac{T}{\theta} = c^{te}.$$

On peut choisir l'unité de température thermodynamique de façon telle que la constante soit égale à un. T s'identifie alors à cette température thermodynamique.

VIII.15 Entropie d'un mélange de gaz parfaits

Le mixage (1) de deux gaz parfaits par simple mise en contact est une transformation irréversible. Pour réaliser un mixage réversible, il faut disposer de parois perméables à l'un des gaz seulement (parois hémiperméables). De telles parois existent pour certains gaz; ainsi l'hydrogène traverse une paroi d'iridium, qui ne laisse pas passer les autres gaz. Mais il est facile d'en imaginer pour un gaz quelconque; en plaçant entre deux parois poreuses un liquide non volatil dans lequel un seul des deux gaz est soluble, on réalise une paroi perméable à ce seul gaz.

Nous supposerons donc qu'on dispose de parois perméables respectivement à chaque gaz qu'on veut mélanger. Dire qu'une paroi est perméable à un gaz signifie que, à l'équilibre, la pression partielle du gaz est la même de chaque côté.

Considérons alors le dispositif de la figure (VIII.2). ABCD est un cylindre de section S fermé hermétiquement du côté AB et par une paroi perméable seulement au gaz G_2 du côté CD. MN et PQ sont deux pistons d'épaisseur négligeable rigidement liés par la tige OO′ de section négligeable; PQ est un piston hermétique, MN est perméable seulement au gaz G_1; le mouvement de ce double piston a lieu sans frottement. Le volume MNPQ compris entre les deux pistons est égal au volume ABCD. A droite de PQ le cylindre est vide de matière.

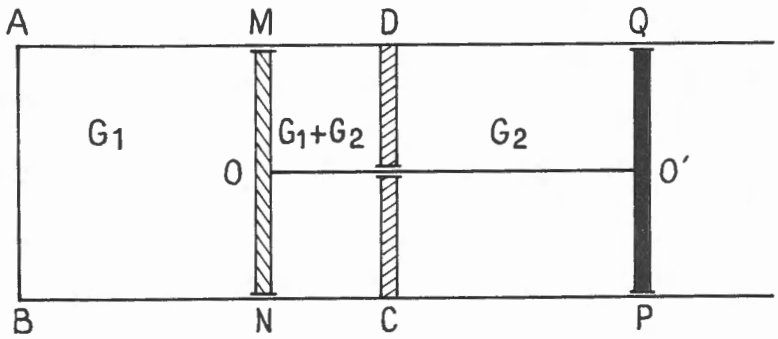


FIG. VIII.2. — *Mélange réversible de deux gaz parfaits*

Dans l'état initial MN et CD sont au contact. ABCD contient un volume V du gaz G_1 à la pression p_1 et à la température T; MNPQ contient le même V du gaz G_2 à la pression p_2 et à la même température T. Les deux gaz ne peuvent pas se mélanger, puisque l'ensemble de MN et CD forme une paroi imperméable aux deux gaz. Si on déplace lentement le double piston vers la gauche, le gaz G_1 traverse MN, le gaz G_2 traverse CD et le mélange se forme dans la partie MNCD; il est complet quand MN arrive en AB. Une très faible variation de la force appliquée au double piston permet le déplacement dans un sens ou dans l'autre : la transformation est réversible.

Supposons celle-ci faite à la température constante T. Le volume total de chaque gaz restant égal à V, les pressions respectives ne varient pas et

(1) Voir note p. 80.

dans le mélange en MNCD la pression totale est $p_1 + p_2$. Les forces exercées par les gaz comptées positivement vers la droite sont donc :

$$\text{sur MN} \qquad p_1 S - (p_1 + p_2)S = -p_2 S,$$
$$\text{sur PQ} \qquad p_2 S;$$

la force totale exercée sur le double piston est nulle; aucune force extérieure n'est nécessaire pour maintenir son équilibre. Le travail extérieur mis en jeu au cours du mixage est nul. D'autre part celui-ci ayant été fait de façon isotherme, la variation d'énergie interne est nulle (**VI.16**). La chaleur mise en jeu est aussi nulle, ainsi que la variation d'entropie.

En conclusion, l'*entropie d'un mélange de gaz parfaits est la somme des entropies des deux gaz, pris séparément sous leurs pressions partielles à la même température* (et par conséquent dans le même volume égal au volume du mélange).

Remarques

1) Le mixage isotherme de deux gaz par simple mise en contact à volume total constant, tel qu'il est décrit en **VI.16**, est une transformation adiabatique irréversible. Elle s'accompagne donc d'une augmentation d'entropie. Supposons les volumes initiaux des deux gaz égaux (V), donc le volume du mélange 2 V, les pressions initiales étant égales (p), donc la pression finale est aussi p.

Le mixage réversible décrit ci-dessus aurait conduit à un mélange de volume V et de pression $2p$, sans variation d'entropie. Pour l'amener à l'état final précédent, il faut détendre le mélange, ce qui s'accompagne d'une augmentation d'entropie, calculée en **VIII.12** :

$$\Delta S = \frac{m}{M} R \text{ Log } 2 > 0$$

(m et M relatives au mélange). ΔS s'appelle l'entropie de mélange.

2) Dans le cas où les deux gaz qu'on mélange sont de même nature (tous deux de l'hydrogène par exemple), le mixage ne s'accompagne d'aucune transformation du système. Or le calcul précédent donne un accroissement d'entropie.

On doit cependant remarquer qu'il n'est pas possible dans ce cas de trouver de paroi hémiperméable. En fait, cette variation d'entropie suppose qu'on puisse distinguer les unes des autres les molécules d'un même corps pur (supposées avoir la même composition isotopique). Une permutation de deux molécules est alors une transformation du système. On refuse de faire cette distinction en Thermodynamique macroscopique. La Mécanique quantique permet de lever cette difficulté à l'échelle microscopique. L'entropie de mélange n'existe pas pour deux gaz identiques.

VIII.16 L'interprétation des états macroscopiques en Thermodynamique statistique

La Thermodynamique statistique a été inventée en 1868 par Boltzmann. Elle permet une interprétation intéressante des propriétés macroscopiques des systèmes et de leur évolution. Nous en exposerons les principes sur un système formé de particules assimilables à des points matériels tels que les molécules d'un gaz monoatomique.

L'état d'une molécule d'un tel gaz est caractérisé à chaque instant par six paramètres : nous choisirons les trois coordonnées de position et les trois compo-

santes de la quantité de mouvement. Un tel état est représentable par un point d'un espace à six dimensions : *l'espace des phases*. Le gaz y est représenté par N points correspondant respectivement aux N molécules.

Si le gaz occupe un récipient de volume donné, les coordonnées de position ne peuvent varier qu'entre certaines limites. Si l'énergie interne du gaz est fixée, les coordonnées de la quantité de mouvement sont bornées supérieurement. Il en résulte que la portion d'espace des phases occupable par les N points représentatifs du gaz est d'hypervolume fini.

A l'échelle des molécules, il est nécessaire d'utiliser la Mécanique quantique. Il n'est pas alors possible de mesurer avec une précision infinie à la fois l'abscisse x d'une molécule et sa quantité de mouvement p_x. Les incertitudes sur ces deux mesures sont telles que $\Delta x \,.\, \Delta p_x \simeq h$ (constante de Planck). C'est la relation d'incertitude de Heisenberg. Des relations analogues existent pour les trois coordonnées. Il en résulte que deux molécules, représentées par deux points d'une même « *cellule* » de l'espace des phases d'hypervolume h^3, sont indiscernables. D'autre part, les molécules étant identiques entre elles, il n'est pas possible de discerner une permutation de deux molécules entre deux cellules différentes. La répartition des points représentatifs des molécules entre les cellules caractérise donc un état microscopique.

Nous poserons comme *principe* que *tous les états microscopiques sont également probables*. C'est la traduction, en Thermodynamique statistique, de l'hypothèse du chaos moléculaire.

Pour caractériser un état macroscopique, il faut considérer un découpage beaucoup moins fin de l'espace des phases. Nous appellerons *domaine* un élément de ce découpage qui comporte un très grand nombre de cellules et de points représentatifs de molécules. A l'échelle de la Thermodynamique macroscopique, ces molécules auront des coordonnées de position et de vitesse sensiblement égales, le découpage macroscopique ne permettant pas d'atteindre la précision limite de la Mécanique quantique.

Le découpage en domaines étant donné, un état macroscopique sera caractérisé par une répartition des molécules entre les domaines. Cette répartitition entre les domaines est réalisable au moyen d'un nombre grand (mais fini) de répartions entre les cellules. Le nombre W de ces répartitions entre cellules permettant d'obtenir un état macroscopique donné est proportionnel à la probabilité de l'état macroscopique.

Au cours du temps, le système passe par une très nombreuse suite d'états. Ce sont ceux pour lesquels W est grand, qui sont le plus souvent réalisés. Les grandeurs macroscopiques, que sont les paramètres de l'état d'équilibre statistique, correspondent donc aux grandes valeurs de W et pratiquement, à la valeur maximale de W.

La Thermodynamique statistique ramène donc l'étude des propriétés d'un système en équilibre à la recherche de l'état le plus probable, correspondant au plus grand nombre de répartitions possibles.

En fait, il existe deux Mécaniques statistiques différentes, suivant le nombre de molécules qu'on peut placer dans une cellule. Les deux statistiques conduisent à des valeurs de W différentes. Dans la statistique de **Bose-Einstein,** applicable aux particules de spin nul ou entier, chaque cellule peut recevoir un nombre **quelconque** de particules. Dans la statistique de **Fermi-Dirac,** applicable aux particules de spin demi-entier, chaque cellule ne peut recevoir qu'**un nombre limité** de particules : deux si les particules sont des électrons (principe d'exclusion de Pauli). Mais si le nombre des molécules d'un domaine est beaucoup plus petit que celui des cellules, les répartitions de la statistique de Bose-Einstein où une cellule contient plusieurs molécules sont en nombre négligeable par rapport aux autres. Les deux statistiques conduisent aux mêmes résultats. La statistique est alors appelée *statistique classique*,

car elle s'identifie pratiquement à la statistique imaginée par Boltzmann qui ignorait évidemment la Mécanique quantique.

Remarques

1) La statistique de Bose-Einstein s'applique aux *photons* (spin 0 ou 1) et permet de retrouver les lois du rayonnement du corps noir. Elle s'applique aussi à l'isotope 4 de l'hélium et permet de comprendre le comportement anormal de l'hélium II (**VII.**21 et **XI.**7). Toutefois, dans ce dernier cas, des difficultés supplémentaires se présentent à cause des forces de Van der Waals, qui ne sont pas négligeables.

2) La statistique de Fermi-Dirac s'applique aux *électrons* libres des métaux, et permet d'expliquer certaines de leurs propriétés (chaleur massique électronique, (**VII.**18), émission thermoélectronique).

VIII.17 L'entropie en Thermodynamique statistique

Soient deux gaz G et G′ en état d'équilibre statistique, chacun des états étant caractérisé par les nombres W_1 et W'_1 des répartitions correspondant respectivement à chaque gaz. L'ensemble G + G′ forme un système dont le nombre des répartitions dans l'état considéré est le produit $W_1W'_1$, puisqu'à chacune des W_1 répartitions du premier gaz, on peut faire correspondre W'_1 répartitions du second.

Mélangeons les deux gaz sans leur fournir de travail (volume total constant) ni de chaleur : donc à énergie totale constante. Nous introduisons ainsi de nouvelles répartitions possibles des molécules de chacun des deux gaz, puisque leurs coordonnées et leurs vitesses peuvent prendre de nouvelles valeurs. L'état d'équilibre statistique sera celui pour lequel le nombre des répartitions WW′ sera maximal, cette valeur sera supérieure à $W_1W'_1$.

Boltzmann eut l'idée de relier ce résultat à la variation d'entropie qui accompagne le mélange des deux gaz. Dans l'état initial, l'entropie du système est la somme $S_1 + S'_1$ des entropies des deux gaz. Au cours du mélange qui se fait sans échange de chaleur ni de travail, le système évolue vers un état d'entropie maximale. Ce résultat se déduit du précédent, *si on pose l'entropie proportionnelle au logarithme du nombre des répartitions permettant d'obtenir un état déterminé.*

Pour le premier gaz

$$S_1 = k \operatorname{Log} W_1,$$

pour le second

$$S'_1 = k \operatorname{Log} W'_1,$$

pour le mélange

$$S = k \operatorname{Log} WW' > S_1 + S'_1.$$

On montre que la constante k (constante de Boltzmann) vaut

$$\boxed{k = \frac{R}{\mathcal{N}}}$$

où R est la constante d'état des gaz parfaits et $\mathcal{N}$ le nombre d'Avogadro; ce qui donne pour valeur numérique :

$$k = \frac{8{,}314\ 48}{6{,}022\ 098 \cdot 10^{23}} = 1{,}380\ 66 \cdot 10^{-23} \text{ unité S.I. } (\mathrm{J} \cdot \mathrm{K}^{-1}).$$

L'étude de la répartition des molécules entre ces domaines fait intervenir une grandeur caractéristique de l'état d'équilibre et qu'*on peut identifier à la température thermodynamique.* On montre, en statistique classique, que le nombre par unité de volume des molécules contenues dans un domaine de l'espace des phases où l'énergie d'une molécule a une valeur voisine de E est proportionnel à $\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$ (k constante de Boltzmann).

D'autre part, les statistiques quantiques, seules applicables aux très basses températures, donnent une expression de l'entropie qui satisfait au Principe de Nernst (**VIII.**12 - 1).

VIII.18 Travail et chaleur

Les états d'énergie possibles d'une molécule astreinte à être contenue dans un récipient de volume et de forme fixés sont une suite discontinue chaque état étant caractérisé par des nombres quantiques (leur nombre est égal au nombre des degrés de liberté de la molécule). Pour des nombres quantiques grands correspondant aux énergies de l'ordre de celles des molécules d'un gaz et pour une énergie totale fixée du gaz, le nombre des termes de la suite est égal au nombre des cellules d'hypervolume h^3 de la portion d'espace des phases définie en **VIII.**16. La description d'un état macroscopique donné est la traduction en termes de mesure des positions et de quantités de mouvement du résultat de la Mécanique quantique. Les deux façons de décompter donnent le même nombre d'états microscopiques correspondant à un état macroscopique.

La définition de l'entropie du paragraphe **VIII.**17 permet de préciser la distinction entre le travail et la chaleur. Pour réaliser une transformation adiabatique réversible, il faut modifier lentement le volume du récipient, les seuls échanges énergétiques étant les échanges de travail liés à cette modification. On montre en Mécanique quantique que cela ne change ni l'hypervolume de l'espace des phases (le lecteur pourra le vérifier dans le cas d'un gaz monoatomique), ni la répartition des molécules entre les états d'énergie. Cela ne change donc pas non plus le nombre W défini plus haut, ni l'entropie du système. Par contre l'énergie totale change parce que l'énergie de l'état quantique de chaque molécule varie.

Un échange de chaleur réversible s'accompagne lui d'un changement de répartition des molécules entre les états d'énergie quantiques. Si la forme du récipient ne change pas, donc s'il n'y a pas d'échange de travail, la variation d'énergie totale du gaz est due uniquement à ce changement de répartition qui caractérise l'échange de chaleur. Elle s'accompagne évidemment d'une variation de W donc de l'entropie.

Dans le cas de transformations irréversibles, il n'est pas possible de suivre continûment l'évolution des états d'énergie quantiques. La distinction entre travail et chaleur est dès lors impossible.

EXERCICES

VIII.1. — Calculer la variation d'entropie de n moles d'un gaz parfait dont la pression passe de p à p' par une détente de Joule-Gay-Lussac ou de Joule-Thomson. Vérifier que le résultat est en accord avec le Second Principe.

A. N. $p' = \frac{p}{2}$, $n = 0{,}05$.

VIII.2. — *a*) Un courant de 10 ampères passe pendant une seconde dans un conducteur de résistance 20 ohms. Sa température est maintenue constante et égale à 20 °C. Quelle est la variation d'entropie du conducteur ? Quelle est celle de l'ensemble conducteur et source de chaleur ?

b) Le même courant passe dans le même conducteur isolé thermiquement du milieu extérieur pendant le même temps. Quelle est la variation d'entropie du conducteur ?

Masse du conducteur 19 g; chaleur massique 0,42 J . g^{-1} . K^{-1}.

VIII.3. — *a*) Un kilogramme d'eau initialement à 20 °C est mise en contact avec une source de chaleur à la température constante de 100 °C. Lorsque l'eau atteint 100 °C, quelle est la variation d'entropie de l'ensemble eau et source de chaleur? La chaleur massique de l'eau est de 4,2 J . g^{-1} . K^{-1}.

b) Si l'eau était échauffée d'abord par contact avec une source de chaleur à 60 °C, puis, lorsque l'équilibre est atteint, avec une autre à 100 °C, quelle serait la

variation d'entropie de l'ensemble eau et sources de chaleur ? Expliquer le sens de l'écart entre les deux résultats.

VIII.4. — A partir des données numériques de l'exercice **IV.1**, calculer la différence des entropies d'un gramme de phosphore surfondu à la température t et de un gramme de phosphore solide à 44 °C.

A. N. t est la température calculée dans le problème.

VIII.5. — *a*) On mélange sans fournir de chaleur, et à pression constante une masse m de liquide à la température T avec une masse égale du même liquide à la température T′. Montrer que la variation d'entropie du système est

$$2\, m\, c_p\, \mathrm{Log}\, \frac{T + T'}{2\sqrt{TT'}}.$$

Vérifier qu'elle est positive. Pourquoi ?

b) Reprendre le même problème avec deux masses m et m' de deux corps (chaleurs massiques c_p et c'_p) aux températures T et T′ qu'on met en contact sans fournir de chaleur, et à pression constante.

c) Démontrer que les variations d'entropie précédentes sont des infiniment petits du second ordre si T′ — T est un infiniment petit du premier ordre.

VIII.6. — On mélange sous la pression atmosphérique, et sans fournir de chaleur, 5 g d'eau à 30 °C et 1 000 g de glace à — 5 °C. Calculer la température finale d'équilibre et la variation d'entropie du système. On donne les chaleurs massiques de l'eau liquide 4,2 J . g^{-1} . K^{-1}, de la glace 2,1 J . g^{-1} . K^{-1}, la chaleur latente massique de fusion de la glace 333 J . g^{-1}.

VIII.7. — Un gaz parfait décrit le cycle suivant

— compression adiabatique de l'état initial (volume V_1, température T_1) à un état de volume $\frac{V_1}{a}$, de température T_2,

— échauffement à volume constant jusqu'à la température T_3, le gaz recevant une chaleur Q,

— détente adiabatique jusqu'au volume V_1 et la température T_4,

— refroidissement à volume constant jusqu'à la température T_1, le gaz perd la chaleur Q′.

a) Montrer que le rendement du cycle ne dépend que de a et du rapport γ des chaleurs massiques (ce rapport est supposé constant).

b) Déterminer les caractéristiques (p, V, T) du gaz aux points remarquables du cycle, ainsi que Q′ et le travail fourni dans le cas suivant : le gaz est de l'air, $p_1 = 1$ atm; $t_1 = 15$ °C; $V_1 = 0{,}4$ l; $\gamma = 1{,}4$; $a = 8$; la chaleur reçue par le gaz au cours de l'échauffement est de 2 700 joules par gramme d'air.

Ce cycle est celui auquel on peut théoriquement ramener le fonctionnement d'un moteur à explosion (cycle de Beau de Rochas). La chaleur Q est obtenue par la combustion du carburant.

VIII.8. — Reprendre le problème précédent en supposant que les échanges de chaleur ont lieu à pression constante : le volume à la fin de la compression adiabatique étant toujours $\frac{V_1}{a}$, la détente adiabatique ramenant le gaz à sa pression initiale. Montrer que le rendement est le même que dans le cas précédent. Faire l'application numérique avec les mêmes valeurs, sauf $a = 15$.

Ce cycle est celui auquel on peut ramener le fonctionnement d'un moteur Diesel (cycle de Joule).

VIII.9. — Une masse m d'air (rapport des chaleurs massiques γ, masse molaire M) pris à la température T et à la pression p décrit le cycle suivant :

— échauffement à volume constant jusqu'à la température T′,

— détente isotherme ramenant la pression à p,

— refroidissement à pression constante jusqu'à l'état initial.

Calculer les travaux et les chaleurs mis en jeu dans les trois parties du cycle. Quel est le rendement thermique ? Pourquoi est-il plus faible que le rendement d'un cycle de Carnot entre les températures T et T′ ?

A. N. $m = 1$ kg; $\gamma = 1{,}4$; $M = 29$ g; $t = 15$ °C, $t' = 200$ °C; $p = 1$ atm.

VIII.10. — Un réfrigérateur à compresseur fonctionne réversiblement entre deux sources aux températures T_1 (chaude) et T_2 (froide). Calculer le rapport $\left|\frac{Q_2}{W}\right|$ de la chaleur enlevée à la source froide au travail dépensé (coefficient de performance).

A. N. $t_1 = 20$ °C, $t_2 = -5$ °C.

VIII.11. — Un réfrigérateur à absorption fonctionne de la manière suivante. Une source chaude à température T_1 produit dans le bouilleur la vaporisation de l'ammoniac d'une solution. L'ammoniac se rassemble dans une enceinte de faible volume : le condenseur; la compression qui en résulte permet sa liquéfaction en refroidissant par l'atmosphère qui est à la température T_2.

L'ammoniac liquide est détendu dans un évaporateur à l'intérieur du réfrigérateur (température T_3) puis renvoyé dans le bouilleur. Le système ne reçoit pas de travail. En supposant le fonctionnement réversible, calculer le coefficient de performance, rapport des quantités de chaleur échangées avec l'ammoniac dans l'évaporateur et dans le bouilleur.

A. N. $t_1 = 100$ °C, $t_2 = 20$ °C, $t_3 = -5$ °C.

VIII.12. — Deux corps identiques de capacité calorifique isobare C_p sont initialement aux températures T_1 et T_2. Ils servent de sources de chaleur pour des machines réversibles fournissant du travail au cours de cycles élémentaires. Montrer que, si la pression reste constante, les températures tendent vers la limite commune $\sqrt{T_1T_2}$ et que le travail obtenu est $C_p(T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_1T_2})$.

VIII.13 — Un cylindre fermé est divisé en deux parties d'égal volume, 1 litre, par un piston conducteur de la chaleur et mobile sans frottement. Le piston est maintenu, de telle sorte que les pressions soient respectivement une et deux atmosphères des deux côtés. On lâche le piston et on laisse l'équilibre s'établir sans échange de chaleur avec le milieu extérieur. Déterminer l'état final des deux gaz et la variation totale d'entropie. La température initiale est 0 °C.

VIII.14. — Un gaz parfait décrit un cycle formé des transformations suivantes caractérisées par leurs états extrêmes (cycle de Stirling) :

a) détente isotherme réversible : (p_1, V_1, T_1) à (p_2, V_2, T_1);

b) refroidissement isochore : (p_2, V_2, T_1) à (p_3, V_2, T_2);

c) compression isotherme réversible : (p_3, V_2, T_2) à (p_4, V_1, T_2);

d) échauffement isochore (p_4, V_1, T_2) à (p_1, V_1, T_1).

On désigne par Q_a, Q_b, Q_c, Q_d les quantités de chaleur échangées respectivement dans les quatre transformations et par W_a et W_c les travaux mis en jeu dans la première et la troisième.

Montrer que le rendement est :

$$\eta = -\frac{W_a + W_c}{Q_a + Q_d} = \frac{(T_1 - T_2)\ \mathrm{Log}\ \frac{p_1}{p_2}}{T_1\ \mathrm{Log}\ \frac{p_1}{p_2} + \frac{C_v}{R}(T_1 - T_2)},$$

où C_v est la capacité calorifique molaire à volume constant.

La machine est dite régénérative si Q_b sert à compenser Q_d. En supposant cet échange réversible, montrer que le rendement

$$\eta' = -\frac{W_a + W_c}{Q_a}$$

est égal au rendement de Carnot.

VIII.15. — Une tige cylindrique dont on négligera les variations de volume a pour longueur l et pour section s. Sa masse volumique est ρ et sa chaleur massique constante c. Elle est initialement en contact par ses deux extrémités avec deux sources de chaleur aux températures absolues T_1 et T_2, de telle sorte que la température varie linéairement le long de la tige en fonction de la distance à une de ses extrémités.

La barre est séparée des deux sources de chaleur et son évolution ultérieure est adiabatique. Calculer la variation d'entropie lorsque l'équilibre thermique est atteint.

A. N. $T_1 = 300$ K, $T_2 = 400$ K, $l = 1$ m, $s = 10$ cm^2, $\rho = 8$ g cm^{-3}, $c = 0{,}42$ J . g^{-1} . K^{-1}.

A quelle variation de température, dans une transformation réversible au voisinage de 350 K, correspondrait cette variation d'entropie ?

VIII.16. — *a*) Calculer la variation d'entropie accompagnant le mélange d'une mole d'oxygène et de quatre moles d'azote pris initialement dans les conditions normales de température et de pression, le mixage étant réalisé adiabatiquement et sans variation du volume total en mettant en communication deux récipients contenant respectivement les deux gaz à l'état pur.

b) Même problème, les deux gaz étant constitués l'un par un mélange d'une mole d'oxygène et d'une mole d'azote, l'autre par trois moles d'azote.

VIII.17. — Un fluide F_0 sort d'un réacteur nucléaire à la pression p et à la température absolue T. Il est envoyé dans ces conditions dans un échangeur thermique où il cède de la chaleur à un second fluide F_1. Le fluide F_0 sort de l'échangeur à la température T_1 et est renvoyé dans le réacteur, sa pression restant égale à p durant tout le cycle. On raisonnera dans tout le problème sur une masse de 1 kg de F_0. On supposera sa chaleur massique isobare c_p indépendante de p et de T.

1) Soit q_1 la chaleur cédée par 1 kg de F_0 à F_1, en admettant que toute la chaleur perdue par F_0 est entièrement reçue par F_1. En supposant que F_1 effectue un cycle ditherme réversible entre la température T_1 (source chaude) et la température ambiante T_0, calculer le travail W_1 fourni par F_1 lorsqu'il reçoit q_1. Comment faut-il choisir T_1 pour que $|W_1|$ soit maximal, T et T_0 étant fixées ? Dans ce cas calculer :

a) le travail $|W_m|$ maximal,

b) la chaleur Q′ non utilisée, c'est-à-dire la chaleur que F_0 pourrait encore céder par refroidissement à pression constante de T_1 à T_0,

c) la chaleur Q_1 cédée par F_1 à la source froide,

d) le rendement $\eta = \frac{|W_m|}{Q}$, Q étant la chaleur totale qu'on pourrait retirer de F_0 par refroidissement à pression constante de T à T_0.

2) Le fluide F_0 pris initialement à la pression p et à la température T traverse sans variation de pression n échangeurs placés en série de températures T_1, T_2, ..., T_n décroissantes. Des fluides F_1, F_2, ..., F_n effectuent des cycles dithermes réversibles entre les températures respectives T_1 et T_0, T_2 et T_0, ..., T_n et T_0 en recevant la chaleur perdue par F_0 dans l'échangeur correspondant. A la sortie du dernier échangeur, F_0 est renvoyé dans le réacteur. Calculer le travail total W fourni par les fluides F_1, F_2, ..., F_n ramené à 1 kg de F_0. T_0 et T étant fixées, pour quelles valeurs de T_1, T_2, ..., T_n, $|W|$ est-il maximal ? Dans ce cas, calculer :

a) la chaleur Q′ non utilisée transportée par F_0,

b) les chaleurs Q_1, Q_2, ..., Q_n cédées par F_1, F_2, ..., F_n à la source froide,

c) le travail total obtenu,

d) le rendement défini comme ci-dessus.

3) Calculer la limite du rendement précédent quand n tend vers l'infini. Quel est alors le travail total obtenu ?

4) A. N. $c_p = 0{,}963$ J . g^{-1} K^{-1}, $T = 600$ K, $T_0 = 300$ K.

Calculer le rendement optimal pour $n = 4$ et n infini. Pour $n = 4$, le débit de F_0 est 900 kg s^{-1}; calculer en kilowatts la puissance de l'installation, c'est-à-dire le travail fourni par unité de temps par l'ensemble F_1, F_2, F_3, F_4.

(*C.A.P.E.S.*)

VIII.18. — 1) Lorsque deux métaux A et B sont en contact, il apparaît une différence de potentiel entre ces deux métaux. Cette différence de potentiel (différence de potentiel de Peltier) est une fonction de la température absolue T. On la posera

$$V_B - V_A = V(T).$$

On réalise un couple thermoélectrique en associant les deux métaux A et B et en mettant les deux soudures S_1 et S_2 à des températures différentes T_1 et T_2. Montrer qu'on peut rendre réversible le fonctionnement de ce système, en plaçant sur l'un des conducteurs, A par exemple, un générateur réversible (c'est-à-dire fonctionnant soit comme générateur, soit comme récepteur suivant le sens du courant avec la même force électromotrice e) qu'on pourra supposer bobiné dans le métal A pour éviter l'apparition de nouvelles forces électromotrices de Peltier. Quelle doit être la valeur de e ? On supposera les fils des conducteurs assez fins pour qu'on puisse négliger les échanges de chaleur par conduction.

Appliquer au système précédent les deux Principes de la Thermodynamique en calculant les échanges de chaleur (liés au passage du courant dans les soudures) et de travail pendant un intervalle de temps infiniment $d\tau$, au cours duquel l'intensité i parcourt le circuit ($i > 0$ quand le courant va de S_2 vers S_1 dans le conducteur A). En déduire que la force électromotrice du couple est proportionnelle à $T_1 - T_2$, si on fixe la température T_2 d'une des soudures, l'autre température T_1 étant variable.

2) En fait, ce résultat est en contradiction avec l'expérience. Thomson a montré que le désaccord est dû à des échanges de chaleur avec l'extérieur le long des conducteurs A et B (effet Thomson). Un élément de conducteur caractérisé par les abscisses x et $x + dx$ de ses extrémités, et dont la température T est une fonction de x, échange avec le milieu extérieur une chaleur δQ pendant le temps $d\tau$, telle que :

$$\frac{\delta Q}{d\tau} = h\, i\, \frac{dT}{dx}\, dx,$$

où i est l'intensité du courant (positive dans le sens des abscisses croissantes) et h un coefficient caractéristique du conducteur et fonction de sa température T. La quantité de chaleur est comptée positivement quand elle est fournie par le milieu extérieur (effet Thomson positif), négativement dans le cas contraire (effet Thomson négatif).

Appliquer à nouveau à un couple réversible (réalisé comme en 1) les deux Principes de la Thermodynamique, en tenant compte des quantités de chaleur de Thomson. On désignera par $h_A(T)$ et $h_B(T)$ les coefficients de Thomson (fonctions de la température) relatifs aux deux métaux A et B, par T_1 et T_2 les températures des deux soudures. On supposera alors que, T_2 étant fixe, T_1 peut varier et on démontrera que (e désignant la force électromotrice du couple et V_1 la différence de potentiel de Peltier à la soudure de température T_1) :

$$V_1 = T_1 \frac{de}{dT},$$

$$h_B - h_A = -T_1 \frac{d^2e}{dT^2}.$$

3) La théorie précédente néglige les échanges de chaleur par conduction thermique le long des conducteurs A et B. On se propose d'en tenir compte dans l'étude ultérieure. Dans ce but on considère un conducteur cylindrique filiforme en contact par ses extrémités avec deux sources de chaleur S_1 et S_2 aux températures constantes T_1 et T_2 ($T_1 > T_2$). En régime permanent de la chaleur passe constamment de la source S_1 à la source S_2. On désigne par J_Q le flux de chaleur (c'est-à-dire la quantité de chaleur qui passe d'une source à l'autre par unité de temps). Calculer la variation d'entropie par unité de temps du système sources-conducteur. En considérant alors un élément de conducteur compris entre les abscisses x et $x + dx$, aux températures extrêmes T et $T + dT$ ($dT < 0$), montrer que le flux de chaleur s'accompagne d'une création d'entropie qu'on peut ramener à l'unité de volume du conducteur et à l'unité de temps; le flux d'entropie créé par unité de volume (c'est-à-dire l'entropie créée par unité de volume et par unité de temps) est :

$$\theta_Q = -\frac{J_Q}{T^2}\frac{dT}{dx}$$

4) On considère le même conducteur maintenu à température constante T (par contact avec une source de chaleur) et parcouru par un courant électrique d'intensité i. Montrer qu'il se crée par unité de volume un flux d'entropie :

$$\theta_I = -\frac{J_I}{T}\frac{dV}{dx},$$

où V est le potentiel électrique au point d'abscisse x et J_I la densité de courant électrique.

5) On admettra que dans un conducteur non isotherme parcouru par un courant est créé un flux d'entropie par unité de volume :

$$\theta = -\frac{J_Q}{T^2}\frac{dT}{dx} - \frac{J_I}{T}\frac{dV}{dx}.$$

En posant

$$\begin{cases} \chi_1 = -\dfrac{1}{T^2}\dfrac{dT}{dx} \\ \chi_2 = -\dfrac{1}{T}\dfrac{dV}{dx}, \end{cases}$$

θ peut s'écrire :

$$\theta = J_Q\ \chi_1 + J_I\ \chi_2.$$

A l'équilibre thermique et électrique quand χ_1 et χ_2 sont nuls, J_Q et J_I sont aussi nuls. On est amené à poser, au voisinage de l'équilibre, J_Q et J_I fonctions linéaires de χ_1 et χ_2, soit :

$$\begin{cases} J_Q = L_{11}\ \chi_1 + L_{12}\ \chi_2 \\ J_I = L_{21}\ \chi_1 + L_{22}\ \chi_2 \end{cases}$$

Ce sont les relations d'Onsager. Onsager a montré que $L_{12} = L_{21}$. L'existence de ce dernier terme traduit un « couplage » entre la conduction thermique et la conduction électrique qui se manifeste par l'effet Thomson.

Calculer le flux d'entropie en fonction des coefficients d'Onsager et de χ_1 et χ_2. Montrer que le Second Principe impose des relations d'inégalité aux coefficients L_{11}, L_{22} et $L_{12} = L_{21}$.

6) On désigne par γ_e la conductivité électrique. En appliquant la loi d'Ohm au conducteur supposé isotherme, calculer L_{11}.

7) On désigne par γ_t la conductivité thermique (définie comme la conductivité électrique en remplaçant J_I par J_Q et la différence de potentiel par la différence de température) et on pose, quand le courant est nul :

$$\frac{dV}{dx} = -\sigma \frac{dT}{dx}.$$

Calculer L_{12} et L_{22} en fonction de γ_e, γ_t, σ et T. Exprimer J_Q et J_I en fonction de ces paramètres et de $\frac{dV}{dx}$ et $\frac{dT}{dx}$, puis J_Q en fonction de γ_t, σ, T, $\frac{dT}{dx}$ et J_I. Quelle interprétation physique peut-on donner aux deux termes de J_Q ? Montrer que σ est le flux d'entropie par unité de densité de courant produit par les électrons de conduction.

8) Lors du passage du courant d'un conducteur A sur un conducteur B, J_Q subit ne discontinuité due à l'échange de chaleur par effet Peltier. Montrer que la différence de potentiel de Peltier est :

$$V(T) = V_B - V_A = T(\sigma_B - \sigma_A).$$

9) Le conducteur n'est parcouru par aucun courant et a des parois isolées thermiquement du milieu extérieur. γ_t est une fonction de T :

$$\gamma_t = \frac{1}{aT + b} \qquad (a \text{ et } b \text{ constantes}).$$

Quelle est la loi de variation de T le long du conducteur ?

10) Le conducteur est parcouru par un courant de densité J_I et isolé thermiquement du milieu extérieur. Montrer que J_Q varie le long du conducteur et exprimer $\frac{dJ_Q}{dx}$ en fonction de J_I et du potentiel $V(x)$.

Si le conducteur n'est pas isolé, il y a échange de chaleur par les parois. Soit $\delta J'_Q$ la chaleur échangée par seconde, par les parois de la portion de conducteur comprise entre les abscisses x et $x + dx$. Montrer, en utilisant les résultats de 7) et en éliminant $\frac{dV}{dx}$, que $\frac{\delta J'_Q}{dx}$ est la somme de trois termes dont le premier ne dépend pas de J_I (échange purement thermique), le second représente l'effet Joule et le troisième par conséquent l'effet Thomson.

Exprimer le coefficient h défini en 2) en fonction de T et σ.

11) Montrer que la force électromotrice e d'un couple thermoélectrique dont les soudures sont aux températures T_1 et T_2 s'exprime en fonction des valeurs de σ relatives aux deux métaux A et B par :

$$e = \int_{T_1}^{T_2} (\sigma_B - \sigma_A) dT.$$

12) *Application numérique.*

Un couple fer (métal A)-cuivre (métal B) dont l'une des soudures est maintenue à 0 °C a une force électromotrice e fonction de la température de l'autre soudure t °C :

$$e = 1{,}340 \cdot 10^{-5}\, t - 1{,}38 \cdot 10^{-8}\, t^2 - 8{,}7 \cdot 10^{-11}\, t^3.$$

Calculer la force électromotrice pour $t = 100$ °C, la force électromotrice de Peltier à chaque soudure, la force électromotrice de Thomson totale et la différence des valeurs de σ pour le fer et le cuivre.

CHAPITRE IX

ÉNERGIE LIBRE — ENTHALPIE LIBRE

IX.1 Énergie libre

● On définit l'**énergie libre** F d'un système tout entier à la même température T par la relation :

$$F = U - TS$$

L'énergie interne U et l'entropie S étant définies à une constante additive près, l'énergie libre est définie à une fonction affine de T près. On peut la mesurer en joules. Pour la distinguer de la fonction de Gouy (IX.7), on précise parfois *énergie libre de Helmholtz.*

Il n'est pas nécessaire, pour définir F, que le système soit en état d'équilibre. Il peut par exemple être le siège d'une réaction chimique ou formé de deux gaz qui diffusent l'un dans l'autre.

● Au cours d'une transformation isotherme, la chaleur et la variation d'entropie sont liées par la relation [**VIII.6** (3)] :

$$Q + \mathscr{T} = T(S_2 - S_1) \quad , \quad \mathscr{T} \geqslant 0 \quad \text{(travail non compensé)}$$

D'après la définition de F, W désignant le travail mis en jeu dans une transformation :

$$TS = U - F,$$

$$Q + \mathscr{T} = U_2 - U_1 - (F_2 - F_1) = W + Q - (F_2 - F_1).$$

Finalement

$$W = F_2 - F_1 + \mathscr{T} \quad , \quad \mathscr{T} \geqslant 0 \quad , \quad W \geqslant F_2 - F_1,$$

l'égalité étant satisfaite si, et seulement si, la transformation *interne* est réversible; l'échange de chaleur avec l'extérieur peut ne pas être réversible, à condition que la température du système reste constante.

Sous forme différentielle, la variation isotherme de F étant notée dF_T,

$$\delta W = dF_T + \delta\mathscr{T} \quad , \quad \delta\mathscr{T} \geqslant 0 \quad , \quad \delta W \geqslant dF_T.$$

Le travail mis en jeu dans une transformation isotherme intérieurement réversible est égal à la variation d'énergie libre. Il est supérieur si la transformation est intérieurement irréversible; la différence représente le travail non compensé. Si la transformation a lieu sans travail, la variation isotherme de F est l'opposé du travail non compensé.

IX.2 Première relation de Gibbs-Helmholtz

● Soit un système dont les paramètres indépendants choisis pour définir l'équilibre sont V, T et d'autres paramètres notés x_k. Supposons en outre que l'expression du travail élémentaire ne contienne pas de terme en dT (on dit alors que les paramètres sont *normaux*). Dans une transformation élémentaire *réversible* δW est de la forme :

$$\delta W = -p\,dV + \sum_k X_k\,dx_k$$

Par conséquent ($\delta Q = TdS$ puisque la transformation est réversible) :

$$dF = dU - TdS - SdT = \delta W + \delta Q - TdS - SdT$$
$$= -p\,dV - SdT + \sum_k X_k dx_k.$$

Il en résulte les relations :

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,x_k} \quad , \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,x_k} \quad , \quad X_k = \left(\frac{\partial F}{\partial x_k}\right)_{V,T,x_{k'}} \quad (k' \neq k),$$

les indices indiquant les paramètres constants dans la dérivation.

En reportant la valeur de S dans l'expression de F :

$$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,x_k}$$

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,x_k} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)_{V,x_k}$$

(Première relation de Gibbs-Helmholtz)

● Cette relation permet de calculer les variations d'énergie interne, à partir des variations de F entre deux états d'un système. Si on désigne ces variations par la notation Δ, on obtient :

$$\Delta U = \Delta F - T\left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}\right]_{V,x_k}.$$

Ainsi, si une réaction chimique a lieu dans une *pile réversible à volume constant* (c'est en pratique le cas des piles ne mettant pas en jeu de gaz), on peut calculer ΔF par la mesure de la force électromotrice de la pile. Le travail fourni est dû à l'action du champ électromoteur sur les charges qui traversent la pile. Si q est la valeur de ces charges comptées positivement quand la pile est génératrice, ce travail (fourni donc négatif) vaut (e étant la force électromotrice) :

$$W = -eq = \Delta F.$$

La quantité d'électricité nécessaire à la réaction ne dépend pas de la température, et si la pile contient un grand excès de constituants e ne dépend pas de q. La relation de Gibbs-Helmholtz donne la variation d'énergie interne à la température de fonctionnement de la pile :

$$\Delta U = q\left(T\frac{de}{dT} - e\right).$$

En fait, dans les conditions habituelles d'expérience, e varie au cours du fonctionnement de la pile par suite des variations de composition; mais $T\left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_q - e$ n'en dépend pratiquement pas. D'ailleurs ΔU est à peu près indépendant des concentrations du système réagissant.

IX.3 Stabilité d'un équilibre isotherme

● Considérons un système qui ne peut subir que des transformations isothermes et dont les forces extérieures dérivent d'un potentiel Φ, c'est-à-dire qu'il existe une fonction Φ telle que $\delta W = -d\Phi$.

Au cours d'une transformation élémentaire isotherme quelconque :

$$\delta W = -d\Phi_T = dF_T + \delta\mathscr{T}$$

$$d(F + \Phi)_T = -d\mathscr{T}$$

$d\mathscr{T}$ étant toujours positif, $F + \Phi$ ne peut que diminuer au cours d'une transformation isotherme réelle. Un état pour lequel $F + \Phi$ est minimal n'est susceptible d'aucune évolution : c'est un état d'équilibre. Cet équi-

libre est *stable* puisque, si on écarte le système de cet état, $F + \Phi$ diminuera et tendra vers sa valeur minimale.

Remarques

1) Pour une transformation réversible $d(F + \Phi)_T = 0$, ce qui ne doit pas surprendre, puisqu'une telle transformation est formée d'une suite continue d'états d'équilibre. On notera cependant que $F + \Phi$ pourrait être maximal. Un tel état, qui serait l'analogue d'un équilibre instable de la Mécanique, n'est pas observable.

2) On ne doit pas exclure la possibilité pour le système de prendre de l'énergie cinétique macroscopique K au cours de son évolution. Il faut alors remplacer δW par $\delta W - dK$ c'est-à-dire Φ par $\Phi + K$. C'est donc la fonction $F + \Phi + K$ qui doit être minimale. On montre que, si le système ne peut pas prendre un mouvement d'ensemble sans déformation (analogue à celui d'un solide), l'état correspondant est obtenu quand K est nul et $F + \Phi$ minimal; l'évolution irréversible du système tend à annuler K.

● *Applications*

1) Si un système n'échange pas de travail avec l'extérieur, $\Phi = 0$. C'est le cas d'un système de volume constant et qui n'est soumis qu'à des forces extérieures de pression. Les états d'équilibre sont ceux pour lesquels F est minimal (à température constante).

2) Si les forces extérieures sont des forces de pression constante p_0, on peut prendre $\Phi = p_0 V$. Les états d'équilibre sont ceux pour lesquels $F + p_0 V$ est minimal, seul le volume pouvant varier :

$$\begin{cases} \left(\dfrac{\partial F}{\partial V}\right)_T + p_0 = 0 \\ \left(\dfrac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T > 0. \end{cases}$$

Or $\left(\dfrac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$ (IX.2). Les équations deviennent

$$\begin{cases} p = p_0 \qquad \text{(ce qui était prévisible)} \\ \left(\dfrac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0. \end{cases}$$

Pour une augmentation de pression isotherme, le volume d'un système ne peut que diminuer et le *coefficient de compression isotherme*

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

est toujours positif.

IX.4 Enthalpie libre

● On définit l'**enthalpie libre** d'un système *tout entier à la même température* T *et à la même pression p* par la relation :

$$G = U + pV - TS = H - TS = F + pV.$$

Comme l'énergie libre, l'enthalpie libre est définie à une fonction affine de T près. On peut la mesurer en joules. On l'appelle aussi *fonction de Gibbs.*

● Au cours d'une transformation *isotherme et isobare*, en désignant par W′ le travail des forces *autres que les forces de pression extérieure*, on trouve comme pour l'énergie libre (notations analogues) :

$$TS = U + pV - G$$

$$\begin{aligned} Q + \mathscr{T} &= T(S_2 - S_1) = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) - (G_2 - G_1) \\ &= W' - p(V_2 - V_1) + Q + p(V_2 - V_1) - (G_2 - G_1) \\ &= W' + Q - (G_2 - G_1). \end{aligned}$$

Finalement :

$$W' = G_2 - G_1 + \mathscr{T} \quad , \quad \mathscr{T} \geqslant 0 \quad , \quad W' \geqslant G_2 - G_1$$

l'égalité étant satisfaite si, et seulement si, la transformation *interne* est réversible.

Sous forme différentielle, la variation isotherme-isobare de G étant notée dG_{Tp} :

$$\delta W' = dG_{Tp} + \delta\mathscr{T} \quad , \quad \delta\mathscr{T} \geqslant 0 \quad , \quad \delta W' \geqslant dG_{Tp}.$$

Le travail, autre que celui des forces de pression, mis en jeu dans une transformation isotherme-isobare intérieurement réversible, est égal à la variation d'enthalpie libre. Il est supérieur si la transformation est intérieurement irréversible ; la différence représente le travail non compensé. Si ce travail est nul, la variation isotherme-isobare de G est l'opposé du travail non compensé.

IX.5 Deuxième relation de Gibbs-Helmholtz

● Soit un système dont les paramètres indépendants choisis pour définir l'équilibre sont T, p et d'autres paramètres notés y_k. Supposons en outre que l'expression du travail autre que celui des forces de pression ne contienne pas de termes en dT. Dans une transformation élémentaire *réversible*, on peut faire un calcul analogue à celui fait plus haut (IX.2) :

$$\delta W = -p\,dV + \Sigma_k\, Y_k\, dy_k$$

$$\begin{aligned} dG &= dU + p\,dV + V\,dp - T\,dS - S\,dT \\ &= -p\,dV + \Sigma_k\, Y_k\, dy_k + \delta Q + p\,dV + V\,dp - T\,dS - S\,dT, \\ dG &= V\,dp - S\,dT + \Sigma_k\, Y_k\, dy_k. \end{aligned} \tag{1}$$

Il en résulte :

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,y_k} \quad , \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,y_k} \quad ,$$

$$Y_k = \left(\frac{\partial G}{\partial y_k}\right)_{T,p,y_{k'}} \qquad (k' \neq k). \tag{2}$$

En reportant la valeur de S dans l'expression de G :

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,y_k}$$

$$H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,y_k} \quad = \quad -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)_{p,y_k}$$

(Deuxième relation de Gibbs-Helmholtz).

● De même que la première, cette relation permet le calcul de variations d'enthalpie, à partir de variations de G. On trouvera :

$$\Delta H = \Delta G - T \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_{p,y_k}.$$

Ainsi la variation d'enthalpie accompagnant le fonctionnement d'une pile réversible à pression constante (cas des piles et en particulier des piles à gaz dans les conditions habituelles) vaudra :

$$\Delta H = q\left(T\frac{de}{dT} - e\right).$$

Cette relation est identique à celle qui donne ΔU (**IX.2**). Cela tient à ce que, pour une transformation en milieu condensé, $\Delta U = \Delta H$.

IX.6 Stabilité d'un équilibre isotherme-isobare

Considérons un système qui ne peut subir que des transformations isothermes-isobares. C'est un cas particulier de l'étude du paragraphe **IX.3**, où $\Phi = pV$ (ici la pression intérieure et la pression extérieure sont toujours égales). Les états d'équilibre sont ceux pour lesquels $F + pV$, c'est-à-dire l'enthalpie libre G est minimale.

IX.7 Fonction de Gouy

● On définit la **fonction de Gouy** A d'un système qui n'est susceptible d'échanger de la chaleur qu'avec une seule source à température constante T_0 (transformations monothermes) par la relation :

$$A = U - T_0 S$$

On l'appelle parfois *énergie libre de Gouy*.

● Au cours d'une transformation monotherme :

$$T_0(S_2 - S_1) = A_2 - A_1 - (U_2 - U_1) = A_2 - A_1 - W - Q.$$

D'après la relation (**VIII.9**) :

$$S_2 - S_1 \geqslant \frac{Q}{T_0},$$

et

$$W \geqslant A_2 - A_1,$$

l'égalité étant satisfaite si, et seulement si, la transformation est réversible, y compris dans les échanges de chaleur avec la source.

Si $A_2 - A_1$ est positif, W est le travail minimal qu'il faut fournir au système pour le porter de l'état initial à l'état final. Si $A_2 - A_1$ est négatif, le système peut fournir du travail et $-W \leqslant A_1 - A_2$ · $A_1 - A_2$ représente le travail maximal (en valeur absolue) qu'on peut tirer du système dans une transformation monotherme ou la fonction de Gouy passe de A_1 à A_2. Ce dernier résultat justifie l'appellation d'*énergie utilisable monotherme* donnée aussi à la fonction de Gouy.

IX.8 Stabilité d'un équilibre monotherme

● Considérons un système susceptible de transformations monothermes avec une source à température T_0, et dont les forces extérieures dérivent d'un potentiel Φ.

Au cours d'une transformation élémentaire réelle quelconque :

$$\delta W = -d\Phi \quad ; \quad \delta W > dA$$

$$d(A + \Phi) < 0.$$

Une démonstration analogue à celle du paragraphe IX.3, montre que les états d'équilibre sont ceux pour lesquels $A + \Phi$ est minimal. Les causes d'irréversibilité dans les échanges thermiques disparaissent lorsque la température du système est uniforme et égale à la température de la source.

● *Application*

Examinons le cas d'un système de masse unité, de température uniforme T, de volume constant ($\Phi = 0$), en contact avec une source à température T_0, les transformations *internes* étant réversibles. L'état d'équilibre est tel que $A = U - T_0 S$ est minimal vis-à-vis des variations de T (à volume constant) :

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v - T_0\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2}\right)_v > 0. \end{cases}$$

Or $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = c_v$ (V.5 - Rem), $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{\delta Q_v}{T dT} = \frac{c_v}{T}$.

Par conséquent

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v = c_v\left(1 - \frac{T_0}{T}\right) = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2}\right)_v = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\left(\frac{\partial c_v}{\partial T}\right)_v + c_v \frac{T_0}{T^2} > 0. \end{cases}$$

La première relation donne $T = T_0$, ce qu'on pouvait prévoir et, en reportant dans la deuxième, on trouve $c_v > 0$. *La chaleur massique à volume constant est toujours positive.*

IX.9 Cas des gaz parfaits

● 1) *Energie libre.*

L'expression de la variation élémentaire isotherme d'énergie libre, calculée dans une transformation réversible, est :

$$dF_T = \delta W = -p dV = -\frac{m}{M} RT \frac{dV}{V}.$$

Par intégration (n étant le nombre de moles) :

$$F = \frac{m}{M}\left[\psi(T) - RT \operatorname{Log} \frac{V}{V_0}\right] = n\left[\psi(T) - RT \operatorname{Log} \frac{V}{V_0}\right]$$

où $\psi(T)$ est une fonction de la seule température qu'on peut d'ailleurs expliciter en utilisant les expressions de dS ou de S établies en (**VIII.13**) et V_0 un volume de référence. On vérifie qu'elle ne dépend pas de n. Toutefois la forme de cette fonction n'est pas simple.

En introduisant la pression, F s'écrit :

$$F = n\left[\psi_1(T) + RT \operatorname{Log} \frac{p}{p_0}\right]$$

où $\psi_1(t)$ est une fonction de la température seule et p_0 une pression de référence.

● 2) *Enthalpie libre.*

L'enthalpie libre est

$$G = F + pV = F + n\,RT$$

On trouve immédiatement

$$G = n\left[\varphi(T) + RT\ \mathrm{Log}\ \frac{p}{p_0}\right]$$
$$= n\left[\varphi_1(T) - RT\ \mathrm{Log}\ \frac{V}{V_0}\right.$$

où $\varphi(T)$ et $\varphi_1(T)$ sont des fonctions de la température seule.

Pour F c'est l'expression en fonction de T et V qui est la plus utilisée, alors que pour G c'est l'expression en fonction de T et p.

Dans ce dernier cas la grandeur

$$\mu(T, p) = \varphi(T) + RT\ \mathrm{Log}\ \frac{p}{p_0}$$

s'appelle le potentiel chimique du gaz.

● 3) *Mélange de gaz parfaits.*

Le mixage isotherme de deux gaz parfaits, pris initialement sous leurs pressions partielles respectives dans le mélange, se fait sans variation d'énergie interne, ni d'entropie (VIII.15). Il en est donc de même pour les fonctions F et G.

Le mélange de gaz parfaits de température T, comprenant n_i moles du i^e gaz sous la pression p_i, a une énergie et une enthalpie libres de la forme (en prenant la même pression de référence p_0 pour tous les gaz du mélange) :

$$F = \sum_i n_i\left[\psi_i(T) + RT\ \mathrm{Log}\ \frac{p_i}{p_0}\right],$$

$$G = \sum_i n_i\left[\varphi_i(T) + RT\ \mathrm{Log}\ \frac{p_i}{p_0}\right].$$

Les quantités

$$\mu_i(T, p) = \varphi_i(T) + RT\ \mathrm{Log}\ \frac{p_i}{p_0}$$

s'appellent les potentiels chimiques des gaz dans le mélange.

Remarques

1) Dans la plupart des applications numériques la pression de référence p_0 est prise égale à une atmosphère. On peut donc la remplacer par sa valeur (c'est-à-dire ne pas l'écrire) si on convient de mesurer les pressions en atmosphères. Notons d'ailleurs qu'un changement de pression de référence modifie le logarithme d'une constante additive et le terme $RT\ \mathrm{Log}\ \frac{p}{p_0}$ d'une fonction de T, qu'on peut compter dans la fonction φ.

2) Plus généralement on montre que l'enthalpie libre d'un système est une fonction linéaire des nombres de moles n_i de ses constituants. On appelle alors potentiel chimique d'un constituant i la quantité

$$\mu_i = \frac{\partial G}{\partial n_i}.$$

CHAPITRE X

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DES FLUIDES

X.1 Généralités

Les fluides en équilibre constituent des systèmes à une seule phase, si on néglige les variations de propriétés d'un point à un autre, dues à l'action de la pesanteur. Les paramètres intensifs ont donc même valeur en tous les points du fluide. Ce sont en outre des corps isotropes et, du point de vue macroscopique, les seules forces d'interaction entre deux parties en contact d'un même fluide au repos sont des forces de pression normales à la surface de contact : on dit que le fluide en *équilibre* est un *fluide parfait.*

Comme dans le cas des gaz parfaits, l'état d'un fluide dépend de deux paramètres indépendants, qu'on choisit généralement entre la pression, le volume et la température. Ces trois grandeurs sont liées par l'équation d'état du fluide.

Dans une assez large mesure, les résultats que nous allons établir s'appliquent à d'autres systèmes dont l'état dépend de deux paramètres. Nous indiquerons en fin de chapitre, les modifications à apporter pour adapter ces résultats à de tels systèmes.

A. — PROPRIÉTÉS THERMOÉLASTIQUES

X.2 Représentation graphique du réseau d'isothermes

Aux faibles pressions, les fluides réels satisfont à une équation d'état qui est voisine de celle d'un gaz parfait. Les isothermes, dans le diagramme (V,p) (diagramme de *Clapeyron*) sont donc sensiblement des hyperboles équilatères, mais il est difficile, sur un tel diagramme, de mettre en évidence les écarts entre fluides réels et gaz parfaits. C'est pourquoi, on utilise en général les coordonnées (p, pV) (diagramme d'*Amagat*). Dans cette représentation; le volume est figuré par la pente de la droite OM qui joint l'origine O au point M caractérisant l'état du gaz.

Pour un gaz parfait, une isotherme ($pV = C^{te}$) est une droite parallèle à l'axe des pressions; ce n'est plus vrai pour un fluide réel.

Aux pressions infiniment faibles, les propriétés du fluide réel se confondent avec celles du gaz parfait associé. En particulier, les isothermes des deux corps pour une même température se rencontrent sur l'axe des pV.

X.3 Isothermes d'Amagat aux faibles pressions

Il est logique, lorsque la pression est faible, d'essayer de représenter le produit pV, relatif à une température, sous forme d'un développement limité en fonction de la pression

$$pV = A + Bp + Cp^2 + \dots$$

On emploie aussi des développements en $\frac{1}{V}$

$$pV = A' + \frac{B'}{V} + \frac{C'}{V^2} + \dots$$

Le lecteur vérifiera que

$$A' = A, \qquad B' = AB, \qquad C' = A(AC + B^2).$$

La valeur de A est celle du produit pV du gaz parfait associé :

$$A = \frac{m}{M} RT \qquad (m \text{ masse du gaz de masse molaire M}).$$

Elle est donc proportionnelle à la température absolue.

Un développement à trois termes est suffisant quand la pression ne dépasse pas 10 atmosphères à la température ordinaire; un développement à deux termes quand elle ne dépasse pas 2 atmosphères. L'intervalle de pression où ces approximations sont valables, est plus grand aux températures élevées, plus réduit aux températures basses. Les valeurs calculées sont alors égales aux valeurs mesurées, à 10^{-4} près en valeur relative.

X.4 Pente des isothermes aux pressions très faibles

Aux pressions *très faibles*, on peut se contenter d'un développement à deux termes

$$pV = A + Bp.$$

B représente la pente de l'isotherme dans le diagramme d'Amagat. Elle a les dimensions d'un volume. On prend souvent, comme unité de volume, le volume du fluide (alors gazeux) dans les conditions normales (unité d'Amagat), ce qui permet les comparaisons.

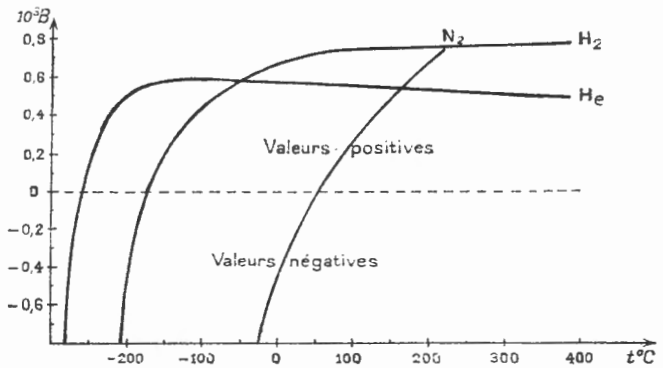


FIG. X.1. — *Variations de* 10^3 B *(unités Amagat) en fonction de t.*

L'expérience montre *qu'à* 0 °C, B est *négatif pour tous les gaz purs, sauf pour l'hydrogène et l'hélium.* Les gaz en général sont donc plus compressibles que ne l'indique la loi de Mariotte. B croît avec la température et devient positif au-dessus d'une certaine valeur t_M, appelée température de Mariotte. Cette température est inférieure à 0 °C pour l'hydrogène ($t_M = -166$ °C) et pour l'hélium ($t_M = -249$ °C). C'est pourquoi la pente des isothermes 0 °C de ces deux gaz est positive.

On a constaté que, pour une certaine température, B passe par un maximum, dans le cas des gaz à faible température de Mariotte (pour

l'hélium à — 77 °C, pour l'hydrogène à 450 °C, pour l'azote vers 1 900 °C). On pense que le phénomène est général.

TABLEAU X.1. — *Compressibilité des gaz aux pressions faibles.*

Gaz	Température de Mariotte (°C)	B_0 (0 °C) (Unités Amagat)	B_{100} (100 °C)
He	— 249	$5{,}29 \cdot 10^{-4}$	$5{,}10 \cdot 10^{-4}$
H_2	— 166	$6{,}24 \cdot 10^{-4}$	$6{,}94 \cdot 10^{-4}$
N_2	51	$-4{,}61 \cdot 10^{-4}$	$2{,}74 \cdot 10^{-4}$
O_2	121	$-9{,}4 \cdot 10^{-4}$	$-2{,}1 \cdot 10^{-4}$
CO_2	500	$-8{,}3 \cdot 10^{-3}$	$-6{,}3 \cdot 10^{-3}$

X.5 Isothermes d'Amagat aux pressions moyennes et fortes

Les représentations par des développements limités sont alors sans intérêt. Seule, la représentation graphique permet une vue d'ensemble.

Selon la température, pour un corps pur, la forme de l'isotherme est différente :

● 1) *Au-dessous d'une certaine température*, appelée **température critique,** la compression du gaz entraîne l'apparition, à une certaine pression, d'une

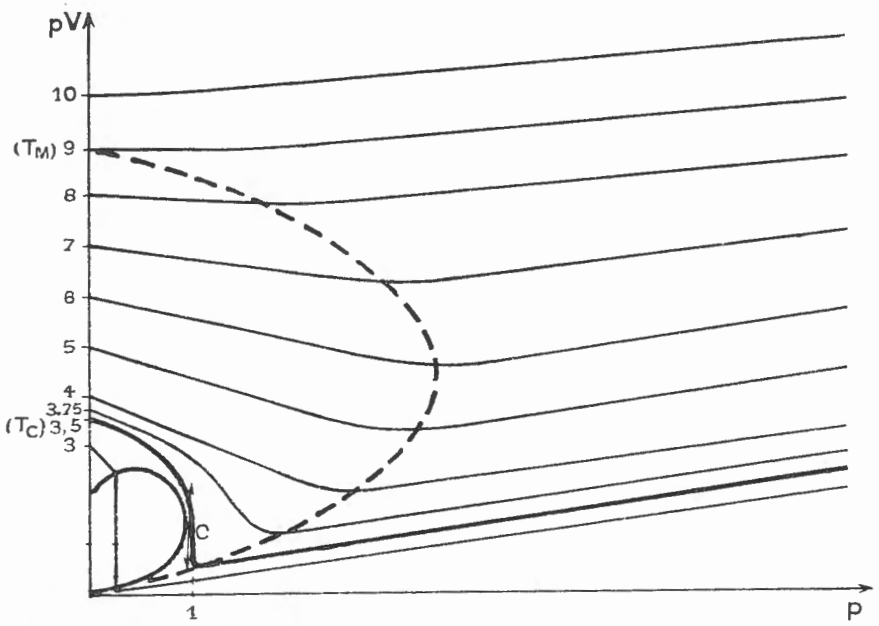


FIG. X.2. — *Isothermes d'un fluide (axes d'Amagat).*
Les unités de pression et de volume sont les valeurs critiques.

On a indiqué, en trait plein le lieu des extrémités des paliers d'équilibre liquide-vapeur, en trait pointillé le lieu des minimums de pV.

Les ordonnées des isothermes pour $p = 0$ ont sensiblement pour valeurs 3,5 à la température critique (T_C) et 9 à la température de Mariotte (T_M). L'isotherme critique est en trait épais.

phase liquide en équilibre avec le gaz. La pression reste constante jusqu'à la fin de la liquéfaction. La suite de l'isotherme correspond à la compression du liquide, à volume pratiquement constant.

● 2) *A la température critique* l'isotherme présente un point d'inflexion à tangente parallèle à l'axe pV. Le point correspondant est le point critique (fig. X.2).

L'étude des propriétés des fluides pendant l'équilibre liquide-vapeur et au point critique sera faite au chapitre XI.

● 3) Entre la température critique et la température de Mariotte, l'isotherme présente un minimum. Le lieu des minimums est une courbe d'allure parabolique qui peut d'ailleurs être prolongée au-dessous de la température critique.

● 4) Au-dessus de la température de Mariotte, la pente est toujours positive.

On remarquera qu'aux pressions élevées, les isothermes prennent l'allure de droites parallèles. Leur pente correspond à une limite commune pour le volume, quelle que soit la température : *c'est le volume qu'occuperaient les molécules tassées les unes contre les autres.*

X.6 Coefficients thermoélastiques

● Les transformations isobares, isochores ou isothermes d'un fluide sont caractérisées au moyen de *coefficients* dits *thermoélastiques.*

1) *Coefficients de dilatation isobare.*

Le volume du fluide étant V_0 à 0 °C ($T_0 = 273{,}15$ K), et V à t °C (T en kelvins), on définit :

— le coefficient moyen entre 0 et t : $\alpha_0^t = \dfrac{V - V_0}{V_0\, t}$;

— le coefficient vrai à t (rapporté à 0 °C) : $\alpha_t = \dfrac{1}{V_0}\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p$;

— le coefficient vrai thermodynamique à T : $\alpha = \dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p$.

2) *Coefficients de compression isochore.*

La pression du fluide étant p_0 à 0 °C et p à t °C, on définit :

— le coefficient moyen entre 0 et t : $\beta_0^t = \dfrac{p - p_0}{p_0\, t}$;

— le coefficient vrai à t^o (rapporté à 0 °C) : $\beta_t = \dfrac{1}{p_0}\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_v$;

— le coefficient vrai thermodynamique à T : $\beta = \dfrac{1}{p}\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_v$.

3) *Coefficient vrai de compressibilité isotherme.*

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

● Le lecteur vérifiera, dans le cas des gaz parfaits, à partir de l'équation d'état $pV = n\,RT$, que :

$$\alpha_0^t = \alpha_t = \beta_0^t = \beta_t = \frac{1}{T_0} = \frac{1}{273{,}15} = 3{,}661\,0 \,.\, 10^{-3}$$

$$\alpha = \beta = \frac{1}{T}$$

$$\chi_T = \frac{1}{p}$$

Ce sont aussi les valeurs limites pour un fluide réel, quand la pression tend vers zéro.

● *Relation entre les coefficients.*

La pression, le volume et la température sont liés par l'équation d'état :

$$f(p, V, T) = 0.$$

En différenciant :

$$\frac{\partial f}{\partial p}\,dp + \frac{\partial f}{\partial V}\,dV + \frac{\partial f}{\partial T}\,dT = 0.$$

En faisant successivement dp, dV et dT nuls on trouve :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{\dfrac{\partial f}{\partial T}}{\dfrac{\partial f}{\partial V}}\ ,\quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -\frac{\dfrac{\partial f}{\partial p}}{\dfrac{\partial f}{\partial T}}\ ,\quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{\dfrac{\partial f}{\partial V}}{\dfrac{\partial f}{\partial p}}\ ;$$

donc

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -1. \qquad (1)$$

En introduisant α , β et χ_T :

$$\frac{\alpha}{\beta} = \chi_T\, p$$

Or χ_T est toujours positif (IX.3). Donc α et β sont toujours de même signe, ainsi d'ailleurs que α_t et β_t. En général ces coefficients sont positifs. Mais ils peuvent parfois être négatifs. Il en est ainsi pour l'eau entre 0 et 4 °C; une augmentation de température s'accompagne : à pression constante, d'une diminution de volume; à volume constant, d'une diminution de pression.

B. — PROPRIÉTÉS ÉNERGÉTIQUES

X.7 Expression différentielle des Principes

Dans une transformation élémentaire réversible, le travail et la chaleur élémentaire mis en jeu s'expriment en fonction linéaire des variations des paramètres indépendants que nous noterons x et y :

$$\delta W = A_1\,dx + B_1\,dy,$$
$$\delta Q = A_2\,dx + B_2\,dy;$$

A_1, B_1, A_2, B_2 étant des fonctions de x et de y, en général assez facilement accessibles à l'expérience directe. Ainsi déterminera-t-on A_2 en mesurant la chaleur mise en jeu, à y constant.

Les variations d'énergie interne et d'entropie sont respectivement

$$\begin{cases} dU = \delta W + \delta Q = (A_1 + A_2)\,dx + (B_1 + B_2)\,dy = A\,dx + B\,dy, \\ dS = \dfrac{\delta Q}{T} = \dfrac{A_1}{T}\,dx + \dfrac{B_1}{T}\,dy = A'\,dx + B'\,dy; \end{cases}$$

A, B, A', B' sont des fonctions de x et y puisque la température T (qui est celle du système, la transformation étant réversible) doit s'exprimer en fonction des paramètres d'état (en général, la température sera même l'un de ces paramètres).

Les deux principes expriment l'*existence des deux fonctions* U *et* S. Donc dU et dS *sont des différentielles.* On démontre qu'il faut et suffit pour cela que soient satisfaites les relations

$$\begin{cases} \dfrac{\partial A}{\partial y} = \dfrac{\partial B}{\partial x}, \\ \dfrac{\partial A'}{\partial y} = \dfrac{\partial B'}{\partial x}. \end{cases}$$

Remarque

On peut remplacer les fonctions d'état U et S par d'autres. Il est souvent commode d'exprimer la variation d'enthalpie dH au lieu de dU.

X.8 Expression de la chaleur

Soit une transformation élémentaire réversible du fluide entraînent les variations suivantes :

pression	de p à $p + dp$,
volume	de V à V + dV,
température	de T à T + dT.

● En prenant les variables T et V, la chaleur δQ s'écrit :

$$\delta Q = C_V\,dT + l\,dV,$$

où C_V est la capacité calorifique du fluide à volume constant. Le facteur l s'appelle coefficient de chaleur latente de dilatation. Si la masse de fluide est l'unité de masse, C_V et V doivent être remplacés respectivement par la chaleur massique c_V et le volume massique u.

Si on choisit les variables T et p, la chaleur

$$\delta Q = C_p\,dT + h\,dp,$$

où C_p est la capacité calorifique à pression constante. Le facteur h s'appelle : *coefficient de chaleur latente de compression.* Si la masse de fluide est l'unité de masse, C_p doit être remplacé par la chaleur massique c_p.

● Les deux valeurs de δQ doivent être les mêmes. Si, dans la première, on exprime V en fonction de T et p :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp,$$

on trouve

$$\delta Q = \left[C_v + l\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dT + l\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp.$$

L'identification à la deuxième expression de δQ donne

$$\begin{cases} C_p - C_v = l\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \\ h \quad = l\left(\dfrac{\partial V}{\partial p}\right)_T \end{cases}$$

En opérant de même sur la deuxième expression et en identifiant à la première, on trouvera

$$\begin{cases} C_p - C_v = -h\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_v \\ l \quad = h\left(\dfrac{\partial p}{\partial V}\right)_T \text{ identique à } h = l\left(\dfrac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \end{cases}$$

● Introduisons les coefficients de dilatation isobare, et de compression isochore (X.6) :

$$\begin{cases} \alpha = \dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ \beta = \dfrac{1}{p}\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_v. \end{cases}$$

Il vient :

$$C_p - C_v = V\,\alpha\, l = -p\,\beta\, h$$

● $\left(\dfrac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ est toujours négatif (IX.3, *Appl.*); donc h et l sont de *signes contraires*. Nous verrons (X.10) que $C_p - C_v$ est toujours positif. En général, $\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ est positif (une exception est celle de l'eau entre 0 et 4 °C). l est donc positif et h est négatif. *Une compression isotherme dégage de la chaleur* ($h < 0$).

X.9 Application des principes

● 1) *Variables* T *et* V.

Le travail élémentaire a pour expression :

$$\delta W = -p\, dV.$$

Calculons les variations d'énergie interne, et d'entropie :

$$\begin{cases} dU = \delta W + \delta Q = C_v\, dT + (l - p)\, dV, \\ dS = \dfrac{\delta Q}{T} = \dfrac{C_v}{T}\, dT + \dfrac{l}{T}\, dV. \end{cases}$$

Écrivons que dU et dS sont des différentielles :

$$\begin{cases} \left(\dfrac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = \left(\dfrac{\partial l}{\partial T}\right)_v - \left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \\ \dfrac{1}{T}\left(\dfrac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = \dfrac{1}{T}\left(\dfrac{\partial l}{\partial T}\right)_v - \dfrac{l}{T^2}. \end{cases} \qquad (2)$$

En multipliant les deux membres de la seconde équation par T et en égalant à la première, il vient

$$\boxed{l = \mathrm{T}\left(\frac{\partial p}{\partial \mathrm{T}}\right)_{\mathrm{v}}}$$

qu'on appelle **première relation de Clapeyron.**

Dérivons l par rapport à T :

$$\left(\frac{\partial l}{\partial \mathrm{T}}\right)_{\mathrm{v}} = \left(\frac{\partial p}{\partial \mathrm{T}}\right)_{\mathrm{v}} + \mathrm{T}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \mathrm{T}^2}\right)_{\mathrm{v}};$$

reportons dans l'équation (2); on trouve :

$$\left(\frac{\partial \mathrm{C_v}}{\partial \mathrm{V}}\right)_{\mathrm{T}} = \mathrm{T}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \mathrm{T}^2}\right)_{\mathrm{v}},$$

relation permettant d'étudier les variations de $\mathrm{C_v}$ à température constante, à partir de l'équation d'état.

● 2) *Variables* T *et* p.

Au lieu de calculer dU, il est préférable de calculer dH.

$$\mathrm{dH} = \mathrm{dU} + \mathrm{d}(p\mathrm{V}) = \mathrm{dU} + p\,\mathrm{dV} + \mathrm{V}\,\mathrm{d}p = \delta\mathrm{Q} + \mathrm{V}\,\mathrm{d}p.$$

$$\begin{cases} \mathrm{dH} = \mathrm{C}_p\,\mathrm{dT} + (h + \mathrm{V})\,\mathrm{d}p. \\ \mathrm{dS} = \dfrac{\mathrm{C}_p}{\mathrm{T}}\,\mathrm{dT} + \dfrac{h}{\mathrm{T}}\,\mathrm{d}p. \end{cases}$$

Des calculs en tous points analogues aux précédents donnent, en remplaçant p par $-\mathrm{V}$ et V par p,

$$\boxed{h = -\mathrm{T}\left(\frac{\partial \mathrm{V}}{\partial \mathrm{T}}\right)_{p}}$$

qu'on appelle **deuxième relation de Clapeyron;**

et

$$\left(\frac{\partial \mathrm{C}_p}{\partial p}\right)_{\mathrm{T}} = -\mathrm{T}\left(\frac{\partial^2 \mathrm{V}}{\partial \mathrm{T}^2}\right)_{p},$$

relation permettant l'étude des variations de $\mathrm{C}p$ à partir de l'équation d'état.

● En utilisant les coefficients thermoélastiques α et β (X.6), l et h peuvent s'écrire :

$$l = \mathrm{T}\,p\,\beta \quad , \quad h = -\mathrm{T}\,\mathrm{V}\,\alpha.$$

X.10 Différence des chaleurs massiques

En utilisant la première relation de Clapeyron, l'expression de $\mathrm{C}_p - \mathrm{C_v}$ trouvée au paragraphe (X.8), écrite avec les chaleurs massiques, devient :

$$\boxed{c_p - c_{\mathrm{v}} = \mathrm{T}\left(\frac{\partial p}{\partial \mathrm{T}}\right)_{\mathrm{v}}\left(\frac{\partial u}{\partial \mathrm{T}}\right)_{p}} \qquad (3)$$

En utilisant la relation entre les dérivées partielles établie au paragraphe (X.6), il vient :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \mathrm{T}}\right)_{\mathrm{v}} = -\frac{\left(\dfrac{\partial u}{\partial \mathrm{T}}\right)_p}{\left(\dfrac{\partial u}{\partial p}\right)_{\mathrm{T}}}$$

et

$$c_p - c_{\mathrm{v}} = -\,\mathrm{T}\,\frac{\left(\dfrac{\partial u}{\partial \mathrm{T}}\right)_p^2}{\left(\dfrac{\partial u}{\partial p}\right)_{\mathrm{T}}}. \qquad (4)$$

Or la dérivée $\left(\dfrac{\partial u}{\partial p}\right)_{\mathrm{T}}$ est toujours négative, **donc la différence $c_p - c_{\mathrm{v}}$ est toujours positive.** Cette expression de la différence $c_p - c_{\mathrm{v}}$ permet le calcul de l'une des chaleurs massiques connaissant l'autre, ainsi que les coefficients de dilatation isobare et de compressibilité isotherme. On l'utilise en particulier, pour calculer c_{v} à partir des valeurs mesurées de c_p pour les corps condensés (solides ou liquides), car c_{v} est difficilement accessible à l'expérience.

X.11 Formule de Reech

La formule de Reech donne une expression générale du rapport des chaleurs massiques

$$\gamma = \frac{c_p}{c_{\mathrm{v}}} = \frac{\mathrm{C}_p}{\mathrm{C}_{\mathrm{v}}}.$$

● Au cours d'une transformation isotherme :

$$\delta \mathrm{Q} = l\,\mathrm{dV} = h\,\mathrm{d}p,$$

donc

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \mathrm{V}}\right)_{\mathrm{T}} = \frac{l}{h}.$$

● Au cours d'une transformation adiabatique réversible (à entropie constante)

$$\delta \mathrm{Q} = \mathrm{C}_{\mathrm{v}}\,\mathrm{dT} + l\,\mathrm{dV} = \mathrm{C}_p\,\mathrm{dT} + h\,\mathrm{d}p = 0,$$

soit :

$$-\,\mathrm{dT} = \frac{l}{\mathrm{C}_{\mathrm{v}}}\,\mathrm{dV} = \frac{h}{\mathrm{C}_p}\,\mathrm{d}p.$$

Donc :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \mathrm{V}}\right)_{\mathrm{s}} = \frac{\mathrm{C}_p}{\mathrm{C}_{\mathrm{v}}}\,\frac{l}{h}.$$

La comparaison des deux expressions entraîne

$$\boxed{\gamma = \frac{c_p}{c_{\mathrm{v}}} = \frac{\left(\dfrac{\partial p}{\partial \mathrm{V}}\right)_{\mathrm{s}}}{\left(\dfrac{\partial p}{\partial \mathrm{V}}\right)_{\mathrm{T}}}}$$

Ce résultat généralise pour un fluide quelconque celui qui a été trouvé au paragraphe (**VI.14**). Il suggère une méthode pour la mesure de γ, qui fut utilisée par Manouvrier.

X.12 Application à d'autres systèmes

La méthode précédente est applicable, pratiquement sans autre modification que la signification des paramètres, à tout système dont l'état dépend de deux paramètres indépendants, dont l'un est la température.

On peut directement l'appliquer aux solides soumis à une pression extérieure uniforme, à condition qu'aucun effet d'anisotropie ne se manifeste, par exemple pour les coefficients de dilatation ou de compressibilité.

On peut l'appliquer à un système homogène où se produit une réaction chimique d'équilibre. Mais la chaleur mise en jeu provient en partie de la réaction chimique.

Des systèmes très différents des fluides, tels qu'une tige qu'on déforme par traction ou variation de température, un condensateur qu'on charge, qu'on comprime, un matériau qu'on aimante à diverses températures, répondent à des équations analogues.

X.13 Exemple : étude thermodynamique d'une tige élastique

On considère ici une tige élastique (par exemple un barreau métallique) dont on caractérise l'état par :

— sa température absolue T,

— sa longueur l (l_0 sous tension nulle à la température T),

— la force de tension F (positive pour les étirements, négative pour les compressions).

1) *Equation d'état.*

Pour une transformation élémentaire où T varie de dT et F de dF, l varie de dl :

$$\mathrm{d}l = \left(\frac{\partial l}{\partial \mathrm{T}}\right)_{\mathrm{F}} \mathrm{dT} + \left(\frac{\partial l}{\partial \mathrm{F}}\right)_{\mathrm{T}} \mathrm{dF}.$$

On pose

$$\alpha = \frac{1}{l_0}\left(\frac{\partial l}{\partial \mathrm{T}}\right)_{\mathrm{F}} \quad \text{(coefficient de dilatation thermique)},$$

$$\mathrm{E} = \frac{l_0}{\mathrm{S}_0}\left(\frac{\partial \mathrm{F}}{\partial l}\right)_{\mathrm{T}} \quad \text{(module d'Young, } \mathrm{S}_0 \text{ étant la section)}.$$

En première approximation α ne dépend pas de F et peu de T, E ne dépend pas de F (loi de Hooke) et peu de T. En intégrant l'équation donnant dl (en supposant par exemple α et E constants), on obtient l'équation d'état de la barre.

2) *Application des principes.*

a) Variables T *et* l.

Au cours d'une transformation réversible élémentaire :

$$\begin{cases} \delta \mathrm{Q} = \mathrm{C}_l \, \mathrm{dT} + \lambda \, \mathrm{d}l \\ \delta \mathrm{W} = \mathrm{F} \, \mathrm{d}l. \end{cases}$$

On en tire

$$\begin{cases} dU = C_l\, dT + (\lambda + F)\, dl \\ dS = \dfrac{C_l}{T}\, dT + \dfrac{\lambda}{T}\, dl. \end{cases}$$

En exprimant que dU et dS sont des différentielles on obtient les deux relations :

$$\begin{cases} \lambda = -T\left(\dfrac{\partial F}{\partial T}\right)_l = TS_0\alpha E \text{ (1re relation de Clapeyron)} \\ \left(\dfrac{\partial C_l}{\partial l}\right)_T = -T\left(\dfrac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right). \end{cases}$$

b) Variables T *et* F.

De même, pour une transformation réversible élémentaire :

$$\begin{cases} \delta Q = C_F\, dT + \mu\, dF \\ \delta W = F\, dl. \end{cases}$$

Il est commode d'introduire la fonction $U - Fl$ (homologue de H). On calcule

$$\begin{cases} d(U - Fl) = C_F\, dT + (\mu - l)\, dF \\ dS = \dfrac{C_F}{T}\, dT + \dfrac{\mu}{T}\, dF. \end{cases}$$

L'expression des deux principes conduit à :

$$\begin{cases} \mu = T\left(\dfrac{\partial l}{\partial T}\right)_F = Tl_0\alpha \text{ (2e relation de Clapeyron)} \\ \left(\dfrac{\partial C_F}{\partial F}\right)_T = T\left(\dfrac{\partial^2 l}{\partial T^2}\right)_F. \end{cases}$$

c) Relation entre C_l *et* C_F.

On montre, comme dans le cas d'un fluide, que

$$C_F - C_l = T\frac{\left(\dfrac{\partial l}{\partial T}\right)_F^2}{\left(\dfrac{\partial l}{\partial F}\right)_T} = T\alpha^2 E S_0 l_0$$

EXERCICES

A. — PROPRIÉTÉS DES FLUIDES

X.1. — Montrer que, si on assimile les isothermes d'un gaz à des droites d'équations

$$pV = A + Bp,$$

les coefficients α_0^{100} et β_0^{100} sont donnés par les expressions

$$\alpha_0^{100} = \frac{1}{T_0} + \frac{p_0}{100A_0}\left(B_{100} - B_0\frac{T_{100}}{T_0}\right).$$

$$\beta_0^{100} = \frac{1}{T_0} + \frac{p_0}{100A_0}\left(B_{100} - B_0\right)\frac{T_{100}}{T_0}.$$

On fera le calcul en considérant les termes en B comme des infiniment petits du premier ordre, et en négligeant les termes d'ordre supérieur.

Faire l'application numérique pour $p_0 = 1$ atm, avec les unités d'Amagat données dans le tableau (X.1). Comparer aux résultats du tableau (IV.2).

X.2. — Les deux branches cylindriques verticales d'un tube en U fermées à leurs extrémités supérieures contiennent l'une (branche 1) de l'hydrogène, l'autre (branche 2) du dioxyde de carbone. Les deux gaz sont emprisonnés par du mercure dont on peut modifier la quantité par une canalisation aboutissant à la partie inférieure du tube en U. Chacun des gaz satisfait à une équation de la forme

$$pV = A\left(1 + \frac{B}{V}\right)$$

où A et B sont des fonctions de la température et $\frac{B}{V}$ un terme correctif faible.

On choisit comme unités les unités d'Amagat (unités : de pression, l'atmosphère; de volume, le volume normal). Dans l'état initial les deux gaz sont dans les conditions normales (0 °C, 1 atm) et leur volume V_0 est de une unité d'Amagat.

1) La température étant maintenue égale à 0 °C, on injecte du mercure jusqu'à réduire le volume de l'hydrogène à la moitié de sa valeur initiale. Il s'établit entre les niveaux du mercure dans les deux branches une dénivellation h (le niveau étant plus élevé du côté du dioxyde de carbone) correspondant à une différence de pression $k\,h$ atmosphères et une différence de volume $s\,h$ unités d'Amagat. Calculer h en fonction de B_1 (pour H_2), B_2 (pour CO_2), k et s.

A. N. $B_1 = 6{,}2 \cdot 10^{-4}$; $B_2 = -8{,}3 \cdot 10^{-3}$; $s = 8$ cm³; $V_0 = 1\,000$ cm³.

On convertira s et on calculera k en unités d'Amagat, avant de faire l'application numérique.

2) β_1 et β_2 désignent les coefficients moyens de compression à volume constant entre 0 et 100 °C, pour une pression initiale d'une atmosphère, de l'hydrogène et du dioxyde de carbone. On revient à l'état initial et on porte les deux gaz à 100 °C en maintenant constant le volume de l'hydrogène. Le niveau du mercure du côté du dioxyde de carbone descend d'une hauteur h'. Calculer h'.

A. N. $\beta_1 = 3{,}661\,8 \cdot 10^{-3}$; $\beta_2 = 3{,}688\,0 \cdot 10^{-3}$.

X.3. — Sachant que, pour l'oxygène, en unités d'Amagat, $B_0 = -9{,}4 \cdot 10^{-4}$, $B_{100} = -2{,}1 \cdot 10^{-4}$, calculer les volumes molaires de ce gaz à 0 et 100 °C sous pression de une atmosphère (22,414 litres pour un gaz parfait dans les conditions normales).

X.4. — Un gaz a pour équation d'état

$$pV = A + Bp.$$

On donne B_0 (en unités d'Amagat), α_1 (coefficient de dilatation de 0 à 100 °C sous la pression constante de une atmosphère) et α (coefficient de dilatation des gaz parfaits). Déterminer A_0, A_{100}, B_{100} (coefficients de l'équation d'état à 0 et 100 °C).

A. N. Pour l'hydrogène $B_0 = 6{,}2 \cdot 10^{-4}$; $\alpha_1 = 3{,}659\,4 \cdot 10^{-3}$, $\alpha = 3{,}661\,0 \cdot 10^{-3}$.

X.5. — Démontrer les relations suivantes pour un fluide

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S.$$

(Relations de Maxwell).

X.6. — Démontrer que pour un fluide :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = -\frac{u}{c_p} \qquad (u \text{ volume massique})$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

X.7. — De l'eau est comprimée adiabatiquement et réversiblement de 1 à 1 000 atmosphères. Trouver la température finale lorsque les températures initiales sont 0, 5, 50 °C. On donne les valeurs de $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$:

t (°C)	0	5	50
α (°C^{-1})	$-3{,}7 \cdot 10^{-5}$	$8{,}4 \cdot 10^{-6}$	$2{,}58 \cdot 10^{-4}$.

X.8. — L'équation d'état d'un fluide s'écrit

$$V = V_0(1 + \alpha t - \chi p)$$

où V est le volume sous la pression p, à la température t °C. Les coefficients α et χ sont des constantes. On donne :

$V_0 = \frac{1}{0{,}80}$ cm^3 . g^{-1} à 0 °C sous pression nulle,
$\alpha = 1{,}1 \cdot 10^{-3}$ °C^{-1},
$\chi = 9 \cdot 10^{-5}$ atm^{-1},
$c_p = 2{,}26$ J . g^{-1} . °C^{-1} à 0° sous une atmosphère.

Calculer c_V à 0 °C sous une atmosphère.

(*Agrégation*)

X.9. — Montrer que :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad ; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V.$$

Quelle est la forme de l'équation d'état d'un fluide qui ne subit pas de variation de température :

a) par une détente de Joule-Gay-Lussac,

b) par une détente de Joule-Thomson.

X.10. — *a*) Montrer que le coefficient de variation de température d'un gaz par détente de Joule-Thomson est

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{T^2}{c_p}\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{u}{T}\right)\right]_p$$

où u est le volume massique.

b) L'appliquer à un gaz d'équation, au voisinage de $p = 0$:

$$pV = A + Bp$$

où B est une fonction de la température.

Expliciter le résultat en degrés par atmosphère lorsque les unités de pression et de volume sont les unités d'Amagat, pour un gaz diatomique ($Mc_p = 3{,}5$ R) (ne pas oublier d'exprimer R en unités d'Amagat). Terminer le calcul pour l'hydrogène à 0 °C sachant que $B_0 = 6{,}2 \cdot 10^{-4}$, $B_{100} = 6{,}9 \cdot 10^{-4}$. On supposera que $B = a - \frac{b}{T}$ (a, b constantes). Comparer aux résultats du tableau (VI.1).

X.11. — Reprendre les calculs précédents pour la détente de Joule-Gay-Lussac. En déduire qu'aux pressions faibles seul l'hélium peut donner une élévation de température.

X.12. — On considère un gaz d'équation d'état :

$$pV = A + Bp.$$

A et B sont des fonctions de la température seule et Bp est petit devant A. L'équation est écrite pour une mole de gaz. Dans toutes les données et applications numériques, les unités utilisées sont les unités d'Amagat : l'atmosphère pour les pressions, le volume normal (0°, 1 atm) pour les volumes.

1) Comment varie A avec la température absolue T ? Exprimer A en fonction de B_0 (valeur de B à 0 °C = T_0 K).

A. N. Calculer A_0 pour l'oxygène et la constante R des gaz parfaits.

2) On utilise les variables T et V. Exprimer dU et dS en fonction de C_V (capacité calorifique molaire à volume constant) et des coefficients de l'équation d'état. A quelle condition doit satisfaire B pour que l'énergie interne ne dépende que de la température ? Exprimer $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T$.

3) On suppose que pour le gaz parfait associé C_V est une constante $(C_V)_0$. Calculer U et S dans un état quelconque en prenant l'état de référence de température T_0 et de volume V_0 très grand. Quelle est l'équation des adiabatiques réversibles ?

4) Déterminer le coefficient de détente de Joule-Gay-Lussac : $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$.

A. N. Calculer l'abaissement de température de l'oxygène dont on fait doubler le volume par une détente de Joule-Gay-Lussac au voisinage de 20 °C à partir d'une pression de 2 atmosphères. On fera les approximations justifiées.

5) On utilise les variables T et p. Exprimer dH et dS en fonction de C_p (capacité calorifique molaire à pression constante) et des coefficients de l'équation d'état, ainsi que $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T$. De même qu'en 3) en supposant $(C_p)_0$ constante pour le gaz parfait associé, calculer H et S à partir d'un état de référence de température T_0 et de pression p_0 très petite (mais non rigoureusement nulle).

6) Déterminer le coefficient de détente de Joule-Thomson : $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$.

A. N. Calculer l'abaissement de température de l'oxygène, dont on fait passer la pression de deux à une atmosphère au voisinage de 20 °C.

7) Exprimer $C_p - C_V$.

A. N. Calculer $C_p - C_V - R$ en joules par mole-kelvin sous pression d'une atmosphère.

Données numériques relatives à l'oxygène :

$B_0 = -9{,}4 \cdot 10^{-4}$, $B_{100} = -2{,}1 \cdot 10^{-4}$ (on admettra que B est fonction affine de T).
$\gamma = 1{,}4$ pour le gaz parfait associé.

X.13. — Un fluide satisfait à l'équation de Van der Waals écrite pour une mole :

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT,$$

où a, b et R sont des constantes.

1) En utilisant les variables V et T, exprimer dU et dS. Montrer que la capacité calorifique molaire à volume constant C_V ne dépend que de la température. Exprimer alors U et S en admettant que C_V est une constante.

En désignant par γ_0 le rapport des chaleurs massiques pour le gaz parfait associé, écrire l'équation en V et T des adiabatiques réversibles, puis l'équation en p et V.

A. N. Pour une mole de dioxyde de carbone : $a = 0{,}36$ S.I.; $b = 4{,}3 \cdot 10^{-5}$ S.I.; R est la constante molaire des gaz parfaits; $C_V = 3{,}50$ R.

On détend adiabatiquement et réversiblement du dioxyde de carbone à partir de l'état initial 1 litre, 10 atm, 27 °C jusqu'à la pression de 2 atmosphères. Déterminer l'état final obtenu en supposant le gaz parfait, puis en utilisant l'équation de Van der Waals. On fera les approximations justifiées par le fait que $\frac{a}{pV^2}$ et $\frac{b}{V}$ sont petits devant l'unité.

2) Exprimer dH en fonction de T, V, dT et dp ainsi que C_p (capacité calorifique molaire à pression constante), a, b et R. Calculer $C_p - C_V$ et $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T$. Donner de cette dernière quantité une expression approchée en fonction de T, a et R, valable pour les pressions faibles.

A. N. Calculer C_p à 20 °C, sous pression de 10 atmosphères.

3) Trouver dans le diagramme d'Amagat (p, pV) le lieu du point d'inversion de l'effet Joule-Thomson (points où $\frac{\partial T}{\partial p} = 0$). Quelle est la signification des deux régions limitées par la courbe ?

Quelle est l'équation de ce lieu dans le diagramme (T, p) ? Quelle est alors l'allure des isenthalpiques ?

A. N. Déterminer les caractéristiques (pression, température) des points remarquables des courbes précédentes pour le dioxyde de carbone.

X.14. — Dans un certain domaine de température et de pression, l'équation d'état d'une mole de gaz est :

$$\left(p + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT.$$

a et b sont des constantes, R est la constante des gaz parfaits. On suppose en outre que C_V (V, T) (capacité calorifique molaire à volume constant exprimée en fonction de V et T) tend vers une limite C_0 indépendante de T dans ce domaine de température quand V tend vers l'infini.

1) Établir l'expression de U en fonction de V et T.

2) On fait subir à une mole de gaz une détente de Joule qui amène son volume de V_1 à $V_2 = k V_1$ ($k > 1$) sans échange de chaleur ni de travail avec le milieu extérieur. Calculer la variation de température et comparer le résultat à celui que l'on obtient dans le cas d'un gaz parfait.

On fera dans le calcul les approximations justifiées par le fait que a est une correction petite devant RT^2V. Que peut-on dire *a priori* du signe de la variation d'entropie du gaz ? Justifier la réponse.

3) *Application numérique* : Quand la pression et le volume sont exprimés en unités MKS et la température en kelvins, on a : $a = 100$, $C_0 = 28{,}5$ J/mol . K. On donne en outre : $V_1 = 10$ litres, $k = 2$, la température initiale $T_1 = 300$ K. Calculer la variation de température.

(E.N.S.)

B. — SYSTÈMES AUTRES QUE DES FLUIDES

X.15. — Les notations sont celles du paragraphe (X.13) du cours.

1) Une tige d'acier a les caractéristiques suivantes : section circulaire de rayon 1 cm en l'absence de tension, $l_0 = 3$ m à 16 °C, $E = 2 \cdot 10^{11}$ Nm^{-2}, $\alpha = 9 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}. Elle est tendue par une force $F = 1{,}8 \cdot 10^4$ N.

a) Calculer son allongement sous l'action de la force.

b) Sans modifier sa longueur, on porte la tige de 16° à — 7 °C. Quelle est la nouvelle force de tension ?

c) On porte la tige de 16 à — 7 °C, et on rapproche les extrémités de $5 \cdot 10^{-4}$ m. Quelle est la nouvelle force de tension ?

2) Calculer, en fonction de E, s_0, l_0 et l, le travail fourni à la barre quand on l'allonge de l_0 à l à température constante. Exprimer ce travail en fonction du volume V_0 de la barre sous tension nulle, de E et de $\sigma = \frac{F}{s_0}$.

Calculer le travail mis en jeu lors de la transformation 1) *c* en supposant :

a) que l'abaissement de température précède le raccourcissement;

b) que les deux opérations sont simultanées, les variations de température et de longueur étant proportionnelles.

3) Pour la tige précédente, la chaleur massique à pression constante $c_p = 0{,}50$ J g^{-1} K^{-1} et la masse volumique $\rho = 7{,}8$ g cm^{-3}. Calculer λ, μ, C_F et $C_F - C_l$ à 16 °C.

4) *a*) Calculer la variation de température accompagnant une détente adiabatique réversible à partir de l'état initial du 1) (16 °C; $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ N) et menant à un état de tension nulle.

b) Calculer le travail, la chaleur et la variation d'énergie interne mis en jeu dans une transformation isotherme à partir du même état initial et menant à un état de tension nulle.

c) Calculer la variation de température qu'on observera si on supprime brusquement la force de tension, l'état initial étant toujours le même que ci-dessus.

X.16. — Un cylindre de caoutchouc a pour section s_0 et pour longueur l_0 à la température T sous tension nulle. Sa longueur devient l lorsqu'on le tend ou qu'on le comprime sous l'action d'une force longitudinale F. On pose $\sigma = \frac{F}{s_0}$ et $\lambda = \frac{l}{l_0}$.

1) On néglige la dilatation thermique. σ est une fonction de λ et de T de la forme :

$$\sigma = AT\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right),$$

où A est une constante. Calculer le module de Young $E = \frac{l_0}{s_0}\left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T$ en fonction de λ.

A. N. $T = 290$ K, $A = 2 \cdot 10^3$ Pa K^{-1}; calculer E pour $\lambda = 0{,}5$; 1; 1,5; 2.

2) Appliquer les Principes de la Thermodynamique en posant, pour une transformation élémentaire :

$$\delta Q = C_l\, dT + \mu\, dl.$$

Montrer que l'énergie interne et C_l ne dépendent que de la température. En supposant C_l constant donner les expressions de l'énergie interne et de l'entropie.

A. N. Outre les valeurs précédentes : $l_0 = 30$ cm; $s_0 = 7$ cm^2; la chaleur massique du caoutchouc à longueur constante est 2,1 J g^{-1} K^{-1} et sa masse volumique 0,90 g cm^{-3}.

Calculer le travail et la chaleur mis en jeu lorsqu'on fait passer réversiblement la longueur de l_0 à $2l_0$ à température constante 290 K. Le cylindre de caoutchouc est alors ramené adiabatiquement à la longueur l_0. Quelle est la température finale si la transformation est réversible? Quelle serait-elle si on supprimait brusquement la force de tension?

3) Pour tenir compte de la dilatation thermique on pose comme relation entre la force de tension et les caractéristiques du cylindre :

$$F = BT\left\{\frac{l}{l_0} - [1 + \alpha(T - T_0)]\left(\frac{l_0}{l}\right)^2\right\}$$

où B est une constante et l_0 la longueur à la température T_0 sous tension nulle.

Vérifier que α est le coefficient de dilatation cubique sous tension nulle, défini à partir de la température T_0.

Calculer la variation de température obtenue lorsque le caoutchouc initialement à la température T_0 sous tension nulle est porté adiabatiquement à la longueur l (on admettra que la transformation est réversible).

A. N. $T_0 = 290$ K, $\alpha = 7 \cdot 10^{-4}$; le cylindre est le même que ci-dessus; on déduira B de la valeur de A à la température T_0.

Montrer que, pour les allongements faibles, on observera un abaissement de température, alors que pour les grands allongements la température augmentera. Calculer l'allongement pour lequel la variation de température est nulle et la variation de température quand la longueur devient $2l_0$, la température initiale étant T_0.

X.17. — Un condensateur plan est formé de deux armatures de surface S, distantes de e, séparées par un diélectrique de permittivité absolue $\varepsilon(T)$ fonction uniquement de la température T. On admettra que le champ est uniforme entre les armatures et que le volume du diélectrique $V_0 = Se$ ne subit que des variations négligeables. On caractérise l'état du condensateur par les valeurs de la température T et du champ électrique E.

1) Montrer que l'énergie libre F est de la forme $F(T, E) = F(T, 0) + \frac{1}{2} V_0 \varepsilon E^2$.

2) Calculer le travail δW échangé par le condensateur lorsqu'on le fait passer réversiblement de l'état (T, E) à l'état (T + dT, E + dE). Ne pas oublier que ε varie.

Dans les mêmes condiitons, on pose :

$$\delta Q = C_E \, dT + \lambda \, dE.$$

Calculer λ et $\left(\frac{\partial C_E}{\partial E}\right)_T$ en fonction de V_0, E, T et $\varepsilon(T)$.

3) Déduire des résultats précédents les expressions de U, S, F en fonction des mêmes quantités et de la capacité calorifique $C_0(T)$ lorsque $E = 0$. On prendra comme état de référence l'état ($T = T_0$, $E = 0$). Vérifier qu'on trouve bien pour F une expression de la forme indiquée en 1).

4) A. N. *a*) On charge le condensateur réversiblement à température constante. Calculer les rapports de la variation d'énergie interne et de la chaleur mise en jeu à l'énergie électrostatique : pour le sulfure de carbone ($\varepsilon = 2{,}64 \, \varepsilon_0$; $\frac{d\varepsilon}{dT} = -2{,}4 \cdot 10^{-3} \, \varepsilon_0$ par kelvin); pour une céramique ($\varepsilon = 6\,000 \, \varepsilon_0$; $\frac{d\varepsilon}{dT} = 400 \, \varepsilon_0$ par kelvin). $T = 290$ K.

b) On décharge le condensateur à travers une grande résistance extérieure, le condensateur lui-même étant isolé thermiquement. Calculer la variation de température du condensateur à céramique. On donne le champ initial : $3 \cdot 10^6$ Vm^{-1}, et la capacité calorifique par unité de volume 1,7 J cm^{-3} K^{-1}.

X.18. — On charge électriquement un conducteur sphérique de rayon R à la température T, en le portant au potentiel V. On admet que R ne dépend que de T. Montrer, en utilisant la relation de Gibbs-Helmholtz, que son énergie interne est de la forme :

$$U = U_0 \, (T) + 2 \, \pi \, \varepsilon_0 \, RV^2 \left(1 + \frac{T}{R} \frac{dR}{dT}\right).$$

Calculer la chaleur mise en jeu quand on charge le conducteur à température constante. La comparer à l'énergie électrostatique.

A. N. R = 10 cm, V = 100 000 V, $t = 20$ °C, le coefficient de dilatation linéaire du métal est $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ °C^{-1}.

X.19. — Les armatures d'un condensateur plan de surface S, d'épaisseur e sont entièrement immergées dans un vase contenant un diélectrique liquide de constante diélectrique relative ε_r. On appelle T la température uniforme du système, p la pression à la surface libre du liquide (on néglige les variations dues à la pesanteur), u le volume massique du liquide à la température T sous la pression p dans le champ électrique E, u_0 sa valeur dans un champ nul. On choisit comme variables indépendantes pour déterminer l'état du système T, p et E (qu'on suppose uniforme entre les armatures du condensateur et nul ailleurs).

1) On pose pour une transformation élémentaire réversible :

$$\delta Q = C_p \, dT + h \, dp + a \, dE$$

Calculer le travail mis en jeu dans la même transformation en fonction de la variation de volume du liquide dV et de la variation de la charge positive dq du condensateur.

2) Exprimer les Principes de la Thermodynamique et en déduire $\dfrac{\partial C_p}{\partial E}$ et a en fonction de T, E, $\Phi = Se$ et $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$.

3) Montrer que si ε est une fonction croissante de p à température constante, la charge du condensateur s'accompagne d'une diminution du volume massique u du diélectrique placé dans le champ (c'est le phénomène d'*électrostriction*). En tenant compte du fait que cette variation est faible, la calculer quand le champ varie de 0 à E, en fonction de u, E, $\left(\dfrac{\partial \varepsilon}{\partial u}\right)_T$ et du coefficient de compressibilité isotherme χ dont on admettra qu'il est à peu près indépendant du champ.

4) Quelle serait la variation isotherme de pression qui produirait la même variation de volume dans un champ nul?

5) A. N. Pour le benzène à 20 °C : $u_0 = 1{,}144$ cm^{3}g^{-1}, $\chi = 9 \cdot 10^{-5}$ atm^{-1}, $\varepsilon_r = 2{,}26$, $\left(\dfrac{\partial \varepsilon_r}{\partial T}\right)_p = -2{,}4 \cdot 10^{-3}$, $u \dfrac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2}$ est une fonction de la température seulement.

Le condensateur a un volume de 100 cm^3 (S = 100 cm^2, $e = 1$ cm), E passe de 0 à 10^6 V m^{-1}, $p = 1$ atm.

Calculer la chaleur mise en jeu (la charge est faite à température constante), la variation de volume du liquide et la variation de pression qui produirait la même variation de volume.

X.20. — Les fonctions d'état d'un liquide dispersé en fines gouttelettes dépendent de sa température et de l'aire de la surface libre des gouttelettes. On considérera le volume du liquide comme indépendant de la température et de la pression. Pour augmenter la surface des gouttelettes il faut fournir un travail proportionnel à l'augmentation de l'aire s. On posera donc, pour une transformation élémentaire réversible :

$$\delta W = A ds, \qquad \delta Q = C dT + \lambda ds$$

A (coefficient d'énergie superficielle) est une fonction de la température seulement, C et λ sont a priori des fonctions de T et de s.

1) Exprimer les Principes de la Thermodynamique. Calculer λ et vérifier que c'est une fonction seulement de T. A quelle condition devrait satisfaire A pour que C ne dépende aussi que de T?

2) Calculer le travail et la chaleur mis en jeu lorsqu'on fait passer réversiblement la surface de s_1 à s_2 à la température constante T.

3) On pose $A = \alpha(T_c - T)^n$ où α et n sont deux constantes et T_c la température critique. Pour l'eau $n = 1, 2$, $\alpha = 6{,}2\,10^{-5}$ S.I., $T_c = 647$ K.

Calculer le travail et la chaleur mis en jeu lorsqu'on pulvérise 1 kg d'eau initialement sous forme non dispersée en gouttelettes de brouillard de rayon 5 μ à la température de 1 °C.

En admettant qu'on puisse appliquer cette méthode lorsqu'on sépare l'eau liquide en molécules qu'on assimilera à des gouttelettes sphériques, calculer la variation d'énergie interne correspondante. La comparer à l'énergie interne de vaporisation à 1 °C : 2 370 J g^{-1}.

4) On peut former les gouttelettes au moyen d'une seringue contenant le liquide et terminée par une aiguille fine au bout de laquelle se forment les gouttelettes sphériques. Montrer, en exprimant de deux manières le travail fourni dans une variation élémentaire dr du rayon r de la gouttelette, que la pression intérieure est supérieure de $\frac{2A}{r}$ à la pression extérieure. Quelle est cette surpression pour une gouttelette de rayon 5 μ à 1 °C?

5) Ce résultat peut être interprété en admettant que la surface de la gouttelette est analogue à une membrane tendue. Si on déchire (fictivement) cette membrane, chaque lèvre de la déchirure exerce sur l'autre une force située dans le plan tangent à la surface, perpendiculaire à la déchirure, dirigée vers l'extérieur et proportionnelle à sa longueur : ces forces sont les forces de *tension superficielle*. En écrivant l'équilibre d'une demi-sphère sous l'action d'une part des forces de pression extérieure et intérieure, d'autre part des forces de tension superficielle, montrer que la force de tension superficielle exercée sur une longueur δl de déchirure est $A\,\delta l$. A s'appelle aussi, pour cette raison, coefficient de tension superficielle.

X.21. — On considère la réaction chimique :

$$Zn + Cu^{++} \rightarrow Zn^{++} + Cu$$

dont on s'arrange, en mettant un excès d'ions, pour qu'elle ait lieu à concentration constante des deux sortes d'ions.

Calculer la chaleur mise en jeu lorsque la réaction se produit à 0 °C :

a) par simple mise en contact de zinc avec une solution d'ions Cu^{++} (avec un excès d'ions Zn^{++}),

b) dans une pile de Daniell.

La force électromotrice de la pile de Daniell est $e = 1{,}093\,4 - 4{,}533 \cdot 10^{-4}\,t$ (e en volts, t en °C).

X.22. — Dans une pile réversible à gaz se produit la réaction $H_2 + 1/2\,O_2 \rightleftarrows H_2O$ (liq). Sachant que, dans les conditions standard (25 °C, 1 atm), lorsque la réaction a lieu vers la droite $\Delta H^o = -285{,}9$ kJ et $\Delta G^o = -237{,}3$ kJ, calculer le f.é.m. de la pile et la chaleur mise en jeu dans son fonctionnement pour une mole d'eau formée.

Quelle serait la f.é.m. si la pile fonctionnait à 25 °C sous pression de 10 atmosphères?

X.23. — Pour aimanter un corps, on le place à l'intérieur d'un solénoïde. On admettra que le corps emplit entièrement l'intérieur du solénoïde, qu'on peut traiter celui-ci comme infiniment long et que l'induction magnétique B, l'excitation magnétique H et l'intensité d'aimantation J sont parallèles et uniformes à chaque instant.

1) L'existence du champ magnétique entraîne l'apparition d'une f.é.m. induite. Montrer que, dans une variation élémentaire des grandeurs précédentes le travail qu'il faut fournir pour faire varier l'énergie électromagnétique du système est $\delta W_0 = V\,H\,d\,B$ où V est le volume du corps aimanté. On vérifiera que ce travail est la somme de deux termes dont l'un correspond à l'établissement du champ dans le vide et l'autre représente l'énergie magnétique propre au corps. Calculer ces deux énergies lorsqu'on fait passer l'excitation de 0 à H à température constante T pour un corps paramagnétique qui satisfait à la loi de Curie : $J = \frac{A\,H}{T}$ (où A est une constante).

A. N. $T = 1$ K, $H = 4 \cdot 10^6$ Am^{-1}, $A = 0{,}015$ K, $V = 200$ cm^3.

2) Pour caractériser l'état d'énergie d'un corps aimanté, on peut choisir comme paramètres T et H ou T et J. On désigne par C_H et C_J les capacités calorifiques par *unité de volume* à H ou J constant. On pose :

$$\begin{cases} \delta Q = V\ (C_J\ dT + \alpha dJ) = V\ (C_H dT + \beta dH) \\ \delta W = \mu_0 VHdJ. \end{cases}$$

Calculer α, β, $\left(\frac{\partial C_J}{\partial J}\right)_T$, $\left(\frac{\partial C_H}{\partial H}\right)_T$, $C_H - C_J$.

3) Que deviennent ces relations si le corps satisfait à la loi de Curie? Quelle propriété remarquable a alors l'énergie interne propre du corps? Quelle est la forme de l'entropie en fonction de T et de J?

A. N. Quelle est la chaleur mise en jeu lorsqu'on fait passer H de 0 à $4 \cdot 10^6$ Am^{-1} pour le corps ci-dessus à température constante 1 K?

4) Aux très basses températures (de l'ordre du kelvin) la capacité calorifique en champ nul est pratiquement nulle. Que valent alors C_J et C_H dans le champ H à la température T? Comment varie la température du corps lorsqu'on modifie H adiabatiquement et réversiblement?

A. N. Le corps précédent est placé dans le champ de $4 \cdot 10^6$ Am^{-1} à 1 K. Quelle est la température qu'il atteint lorsqu'on réduit ainsi le champ à 8000 Am^{-1} (Principe d'obtention des basses températures par désaimantation adiabatique; il n'est pas possible d'atteindre un champ nul, car il subsiste un champ local créé par les atomes du corps paramagnétique lui-même).

CHAPITRE XI

ÉQUILIBRES DU CORPS PUR

A. — PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES

XI.1 Fonctions d'état des systèmes constitués d'un seul corps pur

● Les systèmes considérés ici peuvent comporter une ou plusieurs phases. Chaque phase peut être d'un seul tenant ou formée de parties séparées, les paramètres intensifs ayant mêmes valeurs dans les différentes parties de la phase. Ainsi une suspension de gouttelettes liquides dans la vapeur du même corps est un système à deux phases : une phase continue gazeuse et une phase dispersée liquide.

Nous supposerons toujours la température et la pression uniformes dans le système en négligeant donc l'action de la pesanteur.

On peut toujours obtenir un état quelconque du système à partir d'un même état de référence, quels que soient la nature et le nombre des phases de l'état considéré. En outre pour tous les systèmes de masses différentes formés d'un corps pur donné, on peut toujours convenir que les états de référence correspondent à un même état physique, à une même température et à une même pression.

● Si on passe réversiblement de l'état de référence à un état à une seule phase de nature déterminée, le travail et la chaleur mis en jeu, ainsi que les fonctions d'état U, H, S, F, G, seront proportionnels au nombre de moles du corps dans le système. En particulier l'enthalpie libre sera de la forme

$$G = n\,\mu,$$

où μ est une fonction seulement de la température et de la pression, qu'on appelle potentiel chimique du corps dans l'état considéré (voir par exemple **IX.9**). Comme G est définie à une fonction affine de la température près si on ne précise pas l'état de référence, il en est de même de μ.

● Si un système comporte plusieurs phases, on peut fabriquer séparément chacune d'entre elles à partir de l'état de référence et ces fonctions d'état sont les sommes des fonctions d'état relatives à chaque phase. En particulier l'enthalpie libre est de la forme (i numéro de la phase) :

$$G = \Sigma n_i\,\mu_i,$$

où les μ_i sont les potentiels chimiques du corps dans les différentes phases. Ces potentiels sont toujours définis à une fonction affine de la température près, mais les différences de potentiel chimique entre deux phases sont déterminées de façon unique.

● Pour un système à une seule phase calculons la différentielle de G. D'après **(IX.15)** :

$$dG = n\ d\mu = n\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T dp + n\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p dT = V\ dp - S\ dT.$$

Donc

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{n} : \text{ c'est le volume molaire } V_M,$$

$$-\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = \frac{S}{n} : \text{ c'est l'entropie molaire } S_M.$$

XI.2 Conditions d'équilibre entre les phases

● A l'équilibre, à température et pression constantes, la fonction G est minimale vis-à-vis des transformations du système, donc sa différentielle dG est nulle.

Ici les seules transformations possibles sont des changements de phase; les potentiels chimiques (fonctions de p et T) sont alors constants. Si δn moles du corps passent de la phase j à la phase i

$$dG = \mu_i \, dn_i + \mu_j \, dn_j = (\mu_i - \mu_j)\delta n = 0,$$

donc

$$\mu_i = \mu_j.$$

L'équilibre entre phases implique l'égalité des potentiels chimiques.

S'il n'y a pas équilibre dG ne peut être que négative. Le corps ne passera donc de la phase j à la phase i que si $\mu_j > \mu_i$. Cette propriété explique l'appellation des potentiels chimiques par analogie avec le potentiel électrique qui conditionne le passage spontané des charges d'un conducteur sur un autre.

● Si le système comporte *deux phases* seulement l'égalité des potentiels chimiques donne une relation entre la pression et la température qu'on peut mettre sous la forme

$$p = f(T).$$

La pression et les autres paramètres intensifs tels que les masses volumiques des deux phases sont des fonctions de la température.

● Si le système comporte *trois phases,* deux relations lient la température et la pression. Notons que l'équilibre entre les phases 1 et 2 ($\mu_1 = \mu_2$) et entre les phases 1 et 3 ($\mu_1 = \mu_3$) entraîne l'équilibre entre les phases 2 et 3 ($\mu_2 = \mu_3$). Ces relations définissent généralement de façon unique la température et la pression. On dit que le corps est en un *point triple.*

Le cas le plus classique est celui de l'équilibre solide-liquide-vapeur. Si le point triple existe (la seule exception connue est celle de l'hélium) tous les paramètres intensifs (température, pression, masses volumiques des phases) sont déterminés.

● Les systèmes à plus de trois phases en équilibre nécessitant plus de deux relations entre la température et la pression ne sont pas observables.

XI.3 Représentation des états d'un corps pur dans un diagramme température-pression

Limitons-nous au cas où n'existent qu'une seule variété solide, une liquide et une gazeuse. Les états d'équilibre solide-liquide, solide-gaz et liquide-gaz sont représentés dans le diagramme T, p par trois courbes qui se rencontrent au point représentatif du point triple, où les trois équilibres sont réalisés simultanément.

Si la pression et la température restent inférieures aux valeurs critiques, ces courbes partagent le plan en trois régions, dont un point quelconque représente un état du corps *à une seule phase* (pression et température arbitraires). Il est facile de déterminer l'état correspondant à chaque région : par élévation de température à pression constante *supérieure à la pression du point triple et inférieure à celle du point critique,* le corps passe

de l'état solide à l'état liquide (en A sur la figure), puis à l'état gazeux (en B).

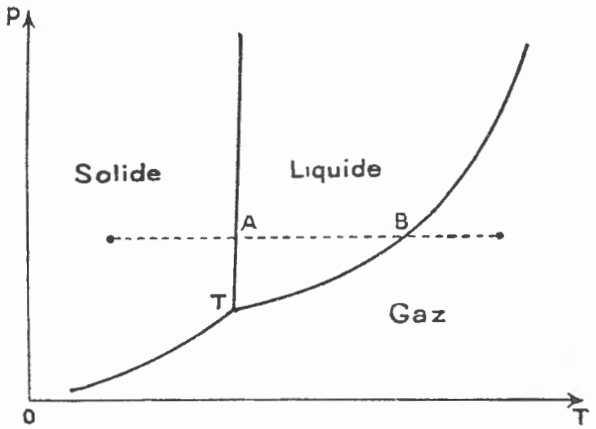


FIG. XI.1. — *Régions limitées par les courbes d'équilibre dans le diagramme pression-température* (T : *point triple*).

XI.4 Influence de la pression sur un système à plusieurs phases

Le système étant initialement en équilibre à température et pression déterminées, on change la pression sans changer la température. La (ou les) relation(s) entre la température et la pression cesse(nt) d'être vérifiée(s). Il ne peut subsister qu'une seule phase quand l'équilibre est rétabli.

● 1) *Équilibre à deux phases*

Considérons par exemple une augmentation de pression pour un système à deux phases. Les potentiels chimiques dans les deux phases initialement égaux ($\mu_1 = \mu_2 = \mu$) deviennent $\mu + d\mu_1$ et $\mu + d\mu_2$, tels que (**XI.1**) :

$$d\mu_1 = \frac{\partial \mu_1}{\partial p}\, dp = V_{M_1}\, dp,$$
$$d\mu_2 = V_{M_2}\, dp;$$

V_{M_1} et V_{M_2} étant les volumes molaires du corps dans les deux phases.

Si $V_{M_1} > V_{M_2}$, $\mu + d\mu_1 > \mu + d\mu_2$. Alors le corps passera de la première phase dans la deuxième jusqu'à ce que la première phase ait disparu. La transformation inverse aura lieu si on diminue la pression.

Ainsi une augmentation de pression à température constante entraîne toujours la disparition de la phase gazeuse dans le cas d'un équilibre solide-gaz ou liquide-gaz.

Si, après l'augmentation de pression, ce volume est maintenu constant, mais pas trop faible, la pression revient à sa valeur initiale, une partie de la vapeur seulement s'étant condensée.

Dans le cas d'un équilibre solide-liquide, le volume molaire du liquide est généralement plus grand que celui du solide. C'est donc la phase liquide qui disparaît par augmentation de pression. Un cas exceptionnel est celui de l'eau sous la pression atmosphérique. La masse volumique de la glace étant plus faible

que celle de l'eau liquide, les volumes molaires se classent dans l'ordre inverse et une augmentation de pression à température constante entraîne la fusion de la glace.

● 2) *Équilibre solide-liquide-vapeur* (point triple).

Les résultats précédents restent, en partie, vrais.

Si l'augmentation de pression est maintenue, une seule phase peut subsister, puisqu'on fixe la température et la pression : c'est la phase de plus petite masse volumique, en général la phase solide, et parfois la phase liquide (cas de l'eau). Si on diminue la pression, le système passe entièrement à l'état de vapeur.

Si le volume est maintenu constant après sa variation à température constante, on ne peut pas préciser l'état final du système, car le volume et la température, à eux seuls, ne caractérisent pas l'état d'équilibre. Il faut connaître, par exemple, la chaleur échangée avec le système.

XI.5 Influence de la température sur un système à plusieurs phases

De même, lors d'une variation de température à pression constante

$$d\mu_1 = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p dT = S_{M_1} dT, \quad d\mu_2 = S_{M_2} dT,$$

$$d\mu_2 - d\mu_1 = (S_{M_2} - S_{M_1})\, dT = \frac{L_M}{T} dT,$$

où L_M est la chaleur molaire de changement d'état à pression constante.

Les transformations liquide → vapeur, solide → vapeur, solide → liquide, se produisent toujours avec absorption de chaleur ($L_M > 0$) à pression constante.

Une élévation de température à pression constante produit donc :

— la vaporisation du liquide dans l'équilibre liquide-vapeur;
— la sublimation du solide dans l'équilibre solide-vapeur;
— la fusion du solide dans l'équilibre solide-liquide.

La transformation est complète, et fait disparaître l'une des phases, si on maintient la nouvelle température. Le système revient à la température initiale si l'apport de chaleur est suffisamment limité.

Lorsqu'on opère à volume constant, on ne peut pas affirmer que le sens de la transformation sera le même qu'à pression constante.

● 2) *Equilibre solide-liquide-vapeur* (*point triple*).

Une variation de température qu'on maintient à pression constante fait disparaître deux phases puisqu'on ne peut choisir la pression et la température que pour des équilibres à une seule phase. Une élévation de température fait passer tout le système à l'état gazeux, un abaissement le fait passer à l'état solide.

Si l'élévation de température a lieu à volume constant, il est impossible de dire, sans précisions supplémentaires sur l'état initial du système et la transformation, quel sera l'état final.

XI.6 Pentes des courbes d'équilibre dans le diagramme T, *p*

On trouve ces pentes par application des résultats précédents.

● 1. *Equilibres liquide-vapeur, et solide-vapeur.*

Si on augmente la pression à température constante, le corps se liquéfie; si on augmente la température à pression constante, le corps se vaporise. Pour maintenir l'état d'équilibre il faut donc augmenter simultanément la pression et la température : *la pente est positive.*

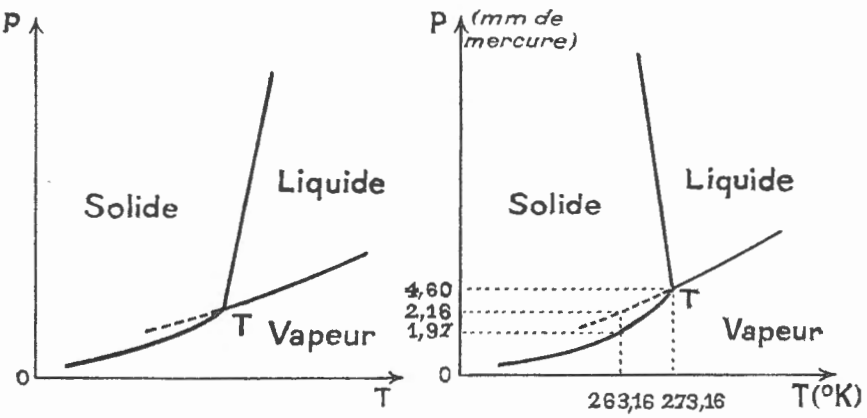
● 2. *Equilibre solide-liquide.*

Dans le cas le plus fréquent, une augmentation de pression à température constante produit la solidification; une augmentation de température à pression constante produit la fusion. Le raisonnement précédent montre que la pente de la courbe d'équilibre solide-liquide est *positive.*

Dans le cas des corps comme l'eau, qui augmentent de volume en se solidifiant, la pente est *négative.*

● 3. *Positions relatives des courbes au point triple.*

Au point triple, la pente de la courbe d'équilibre solide-gaz est plus grande que celle de la courbe d'équilibre liquide-gaz. Nous donnerons au paragraphe suivant une démonstration de ce résultat.



Cas général. *Cas de l'eau (exceptionnel).*

FIG. XI.2. — *Pente des courbes d'équilibre.*

XI.7 Chaleur latente de changement d'état. Relation de Clapeyron

● Le changement d'état d'un corps pur s'accompagne d'un échange de chaleur, donc d'une variation d'entropie. Si la transformation a lieu réversiblement à pression constante, donc à température constante, la chaleur mise en jeu s'appelle chaleur latente de changement d'état. On définit la *chaleur latente massique de changement d'état* L pour l'unité de masse (V.5). La variation d'entropie correspondante est

$$S_2 - S_1 = \frac{L}{T},$$

S_2 étant l'entropie massique de l'état formé par absorption de chaleur et S_1 celle de l'autre état.

Le changement d'état réversible étant isobare et isotherme, il ne s'accompagne d'aucune variation d'enthalpie libre et les enthalpies libres massiques des deux états sont égales :

$$G_1 = G_2.$$

● Calculons les variations de G_1 et G_2 lorsqu'on fait varier de façon élémentaire la pression et la température le long de la courbe d'équilibre. Ces variations sont égales puisque les enthalpies libres massiques G_1 et G_2 restent égales :

$$\frac{\partial G_1}{\partial p}\,dp + \frac{\partial G_1}{\partial T}\,dT = \frac{\partial G_2}{\partial p}\,dp + \frac{\partial G_2}{\partial T}\,dT.$$

En tenant compte des relations [IX.5 (2)], le volume et l'entropie étant relatifs à l'unité de masse :

$$u_1\,dp - S_1\,dT = u_2\,dp - S_2\,dT$$

$$S_2 - S_1 = (u_2 - u_1)\frac{dp}{dT}.$$

En introduisant la chaleur latente massique de changement d'état L, on trouve la **relation de Clapeyron** *relative aux changements d'état* :

$$L = T\,(u_2 - u_1)\frac{dp}{dT}$$

où u_1 et u_2 sont les volumes massiques des deux phases et $\frac{dp}{dT}$ la pente de la courbe d'équilibre.

● *Application : position relative des courbes d'équilibre au point triple.*

Soit une transformation cyclique réversible au point triple solide-liquide-vapeur.

L'unité de masse du solide est liquéfiée, puis le liquide est vaporisé; enfin on ramène directement la vapeur à l'état solide.

Les chaleurs mises en jeu sont les chaleurs latentes massiques de fusion L_f, de vaporisation L_v et de sublimation L_s, cette dernière devant être comptée négativement.

La transformation est monotherme, à la température du point triple, donc *la chaleur totale est nulle* (la transformation est aussi isobare, ce qui donne le même résultat).

$$L_f + L_v - L_s = 0,$$

$$\boxed{L_f + L_v = L_s}.$$

Donc

$$L_s > L_v.$$

Utilisons les relations de Clapeyron :

$$T(u_v - u_s)\left(\frac{dp}{dT}\right)_s > T(u_v - u_l)\left(\frac{dp}{dT}\right)_v.$$

Au point triple, la pression est faible et u_v beaucoup plus grand que u_s et u_l, donc :

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_s > \left(\frac{dp}{dT}\right)_v.$$

Nous avons déjà indiqué ce résultat au paragraphe précédent.

XI.8 Exemples de diagrammes

● 1) **Diagramme de l'eau et des diverses variétés de glace**

Le diagramme représenté est un diagramme en perspective donnant le volume massique en fonction de la température et de la pression. Les points triples sont représentés par des segments de droite perpendiculaires au plan (T, p), les équilibres à deux phases par des surfaces cylindriques perpendiculaires au même plan. Les masses volumiques correspondant à des points de ces droites ou de ces surfaces sont les masses volumiques moyennes du corps, en équilibre sous plusieurs états.

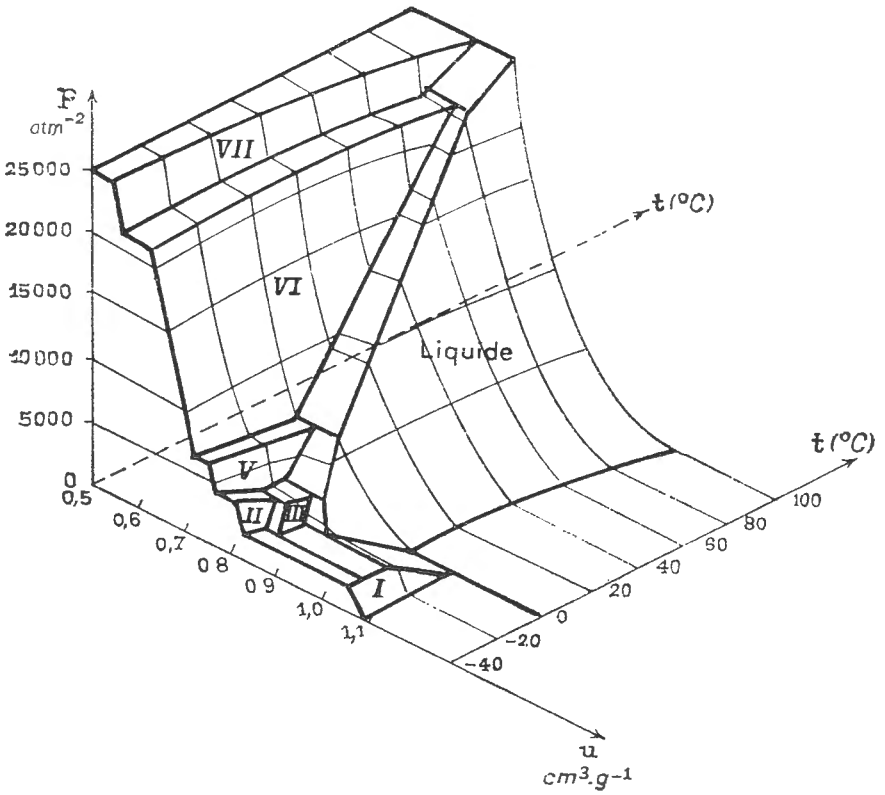


FIG. XI.3. — *Diagramme donnant le volume massique u en fonction de la pression et de la température pour l'eau et les diverses variétés de glace*

(numérotées de I à VII; l'existence d'une variété IV n'a pas été confirmée). La signification des surfaces représentant des états à une seule phase est indiquée. Les projections sur tOp des segments de droite limites parallèles à Ou sont des points triples. Les surfaces contiguës à deux surfaces marquées représentent des états d'équilibre entre les deux variétés.

● 2) **Diagramme de l'hélium**

L'hélium est le seul corps connu qui ne possède pas de point triple d'équilibre solide-liquide-vapeur. Dans le diagramme (T, p) la courbe d'équi-

libre liquide-vapeur passe par l'origine des coordonnées ($T = 0$, $p = 0$); la courbe d'équilibre solide-liquide coupe l'axe des p au point ($T = 0$, $p = 25$ atm). La pente à l'origine de cette courbe est *nulle*, car au zéro absolu l'entropie ne dépend pas de la pression (c'est une conséquence du principe de Nernst (**VIII.12**). La formule de Clapeyron (**XI.7**) peut s'écrire

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(u_l - u_s)} = \frac{\Delta S}{u_l - u_s} \quad (\Delta S \text{ variation d'entropie}).$$

Le second membre est nul car $u_l \neq u_s$.

Comme nous l'avons déjà signalé (**V.18**), il existe deux variétés allotropiques de l'hélium liquide. La courbe d'équilibre entre ces deux variétés relie les courbes d'équilibre précédentes entre deux points triples T_1 et T_2. En ces points, les courbes d'équilibre solide-liquide et liquide-vapeur ne présentent pas de discontinuité de pente. En effet, la chaleur latente de fusion, par exemple, reste continue et les volumes massiques des deux variétés d'hélium sont égaux. Ce sont les dérivées $\frac{dL}{dT}$ et $\frac{du_l}{dT}$ qui sont discontinues.

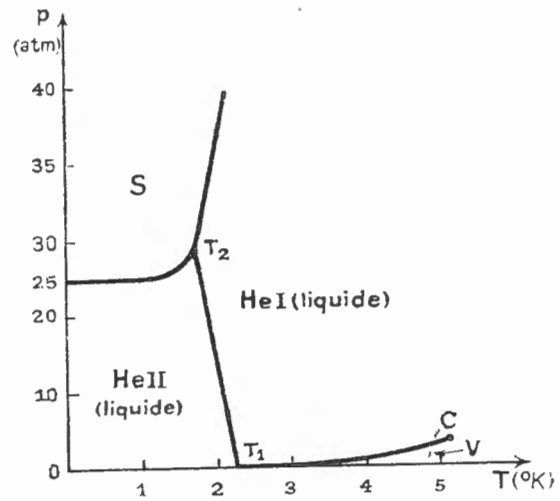


FIG. XI.4. — *Diagramme de l'hélium.*

Coordonnées des points T_1 (2,19 K; $4{,}92 \cdot 10^{-2}$ atm);
T_2 (1,74 K; 29,1 atm);
Point critique C (5,25 K; 2,26 atm).

L'hélium II est un liquide dont les propriétés sont extraordinaires. Au-dessous de 1 K, sa viscosité est pratiquement nulle. Sa conductivité thermique est extrêmement grande (l'hélium II est un supraconducteur thermique). L'hélium II *mouille parfaitement* tous les récipients qui le contiennent, et peut passer d'un récipient dans un autre par l'intermédiaire du film capillaire.

La Mécanique statistique quantique permet, dans une certaine mesure, d'expliquer ces propriétés surprenantes.

B. — ÉTUDE PARTICULIÈRE DE L'ÉQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR

XI.9 Courbe d'équilibre liquide-vapeur en coordonnées (T, *p*)

La courbe donnant la pression de vapeur (dite saturante) en fonction de la température est limitée du côté des basses températures et des faibles pressions par le *point triple ;* du côté des hautes températures et des pressions élevées par *le point critique* où les propriétés du liquide et de la vapeur viennent se confondre.

● Aucune équation théorique *rigoureuse* n'en peut être donnée. On utilise parfois des équations purement empiriques, telle la « formule de Duperray » pour l'eau, entre 100 et 200 °C :

$$p = \left(\frac{t}{100}\right)^4,$$

p en atmosphères, t en degrés Celsius.

● On emploie aussi des développements limités tel que le suivant, pour l'eau, au voisinage de $p = 760$ (t en °C, p en mm de mercure) :

$$t = 100{,}00 + 0{,}036\,7(p - 760) - 0{,}000\,023(p - 760)^2.$$

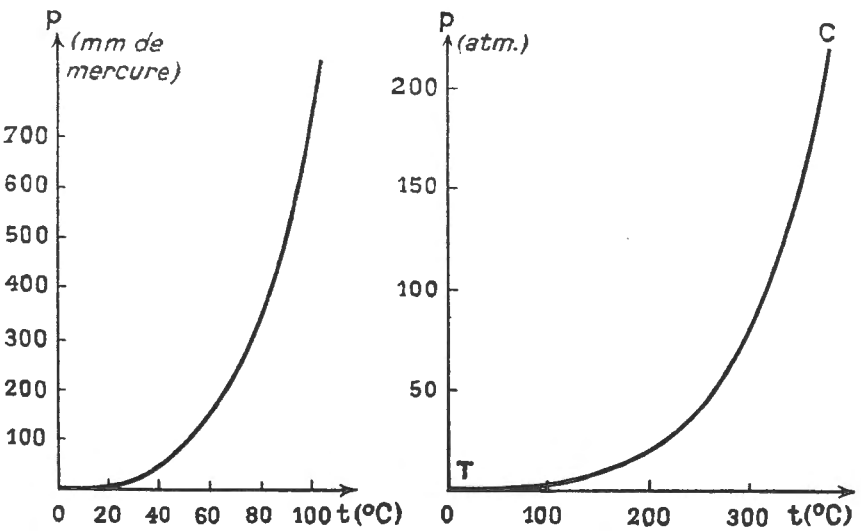


FIG. XI.5. — *Pression de vapeur saturante de l'eau.*

Ces formules sont utilisées pour la graduation des thermomètres (par mesure de la température d'équilibre au voisinage de la pression de une atmosphère).

● Pour obtenir des équations valables sur *un plus grand intervalle de température*, il est préférable de rechercher des équations semi-théoriques. Elles dérivent de la relation de Clapeyron. Assez loin du point critique, on peut l'écrire approximativement **(XI.14)**

$$\frac{dp}{p} = \frac{ML}{RT^2}\,dT.$$

Admettons que L soit une fonction affine décroissante de T :

$$L = a - b\,T, \qquad (b > 0),$$

L'intégration de l'équation

$$\frac{dp}{p} = \frac{M(a - b\,T)}{RT^2}\,dT = \frac{Ma}{R}\frac{dT}{T^2} - \frac{Mb}{R}\frac{dT}{T}$$

donne

$$\text{Log } p = c - \frac{Ma}{RT} - \frac{Mb}{R}\,\text{Log } T$$

où c est une constante.

● En pratique, on adopte des formules empiriques de même forme, où les constantes sont déterminées par l'expérience directe. La formule de Dupré, par exemple, donne la pression de vapeur saturante de l'eau entre 0 et 200 °C. Elle est écrite en logarithmes décimaux pour simplifier les calculs :

$$\log p = 20{,}310 - \frac{2\,795}{T} - 3{,}868 \log T$$

(p en mm de mercure, T en K).

TABLEAU XI.1. — *Pression de vapeur saturante de l'eau.*

t (°C)	p (mm de mercure)	p (atm)
0,01 (point triple)	4,58	
10	9,20	
20	17,5	
30	31,8	
50	92,5	
100	760	1,000
150	$3{,}570 \cdot 10^3$	4,698
200	$11{,}66 \cdot 10^3$	15,35
250	$29{,}83 \cdot 10^3$	39,26
300	$64{,}45 \cdot 10^3$	84,80
350	$124{,}0 \cdot 10^3$	163,2
374,12 (point critique)	$165{,}81 \cdot 10^3$	218,17

On remarquera que, pour l'eau, *entre* 10 *et* 30 °C (environ), la pression de vapeur saturante en millimètres de mercure est sensiblement mesurée par le même nombre que la température en degrés Celsius.

XI.10 Isothermes d'un fluide liquéfiable. Température critique

Andrews a étudié les conditions de liquéfaction isotherme d'un gaz. Ses premières expériences (1869) furent faites sur le dioxyde de carbone. On a montré ensuite que tous les gaz se comportent de manière analogue.

Aux basses températures, l'isotherme comporte trois parties. Aux pressions élevées, correspondant à l'état liquide, la pente est grande

(faible compressibilité); aux pressions faibles, correspondant à l'état gazeux, la pente est faible (grande compressibilité) et s'apparente à l'isotherme d'un gaz parfait (vapeur sèche). La troisième partie est un segment de droite : le palier de liquéfaction, qui représente la variation du volume lors de la vaporisation, ou de la liquéfaction, à pression constante. Les abscisse des extrémités sont les volumes massiques respectifs u_l et u_v du liquide et de la vapeur saturante, si l'on opère sur l'unité de masse.

La longueur des paliers diminue quand la température croît, par augmentation de u_l et diminution de u_v. Le lieu des extrémités, appelé **courbe de saturation,** est formé de deux branches : la *courbe d'ébullition* qui donne les variations de u_l et de p, la *courbe de rosée* qui donne celles de u_v et de p. Les deux branches se raccordent *avec une tangente parallèle à l'axe des volumes*, à une température appelée **température critique** ($\approx$ 31 °C pour le dioxyde de carbone) où la longueur du palier devient nulle. L'isotherme critique présente au même point une tangente d'inflexion parallèle à l'axe des volumes : c'est le point *critique*. L'état correspondant du fluide est *l'état critique*.

Aux températures supérieures, il est *impossible d'observer la liquéfaction* du gaz. L'isotherme (tracée sur les axes V, p par exemple) ne présente aucune discontinuité de pente. Aux températures élevées, elle ressemble en gros à l'isotherme d'un gaz parfait. Elle présente des points d'inflexion à pente négative aux températures suffisamment proches de la température critique.

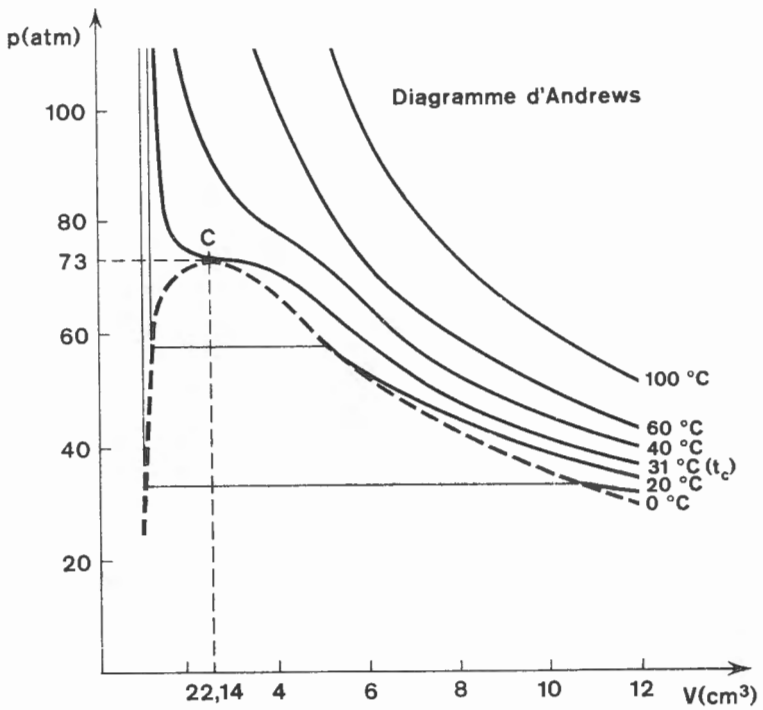


FIG. XI.6. — *Isothermes du dioxyde de carbone* ($m = 1$ g).

● L'existence du point critique permet de prévoir la possibilité de passer sans discontinuité des propriétés de l'état liquide à l'état gazeux. Il suffit, partant de l'extrémité gauche d'un palier (état liquide), de contourner le point critique sans traverser la courbe de saturation pour aboutir à l'autre extrémité du palier (état gazeux).

La *traversée de l'isotherme critique ne se manifeste par aucune anomalie dans les propriétés.* Il est donc impossible de distinguer de façon stricte l'état liquide de l'état gazeux, sauf quand les deux états sont en présence l'un de l'autre.

La **courbe de saturation** sépare le plan (V, p) en deux régions. Au-dessous, le corps est sous deux phases en équilibre : une phase liquide, une phase gazeuse. Au-dessus, le corps est à l'état fluide : on ne peut préciser s'il s'agit d'un liquide ou d'un gaz :

Ce n'est qu'aux températures assez nettement inférieures à la température critique qu'on pourra dire, en étudiant la compressibilité isotherme, si le corps est liquide (faible compressibilité) ou gazeux (grande compressibilité).

● Il n'existe aucun point critique pour l'équilibre solide-liquide, l'état solide *cristallin* (qui seul est un équilibre vrai du solide) présente des propriétés anisotropes qui ne peuvent pas disparaître par continuité.

TABLEAU XI.2. — *Constantes critiques de quelques corps*
(températures en K, pressions en atm, volumes massiques en $cm^3\ g^{-1}$).

Corps	T_c	T_e	p_c	u_c	u_l
He	5,25	4,21	2,25	15,4	5,5 (25 atm)
H_2	33,24	20,39	12,80	32,3	13,2
N_2	126,2	77,48	33,54	3,21	1,17
O_2	154,78	90,18	50,14	2,32	0,80
CO_2	304,20	—	72,90	2,14	0,70 (30 atm)
NH_3	405,4	239,7	111,3	4,37	1,45
H_2O	647,27	373,15	218,17	3,10	1,00
Hg	1 735	630	1 042	0,20	0,073 5

On a porté sur le tableau la température d'ébullition T_e sous 1 atmosphère et le volume massique u_l du liquide à basse température sous 1 atmosphère.
On remarquera que la température critique est environ les 5/3 de la température d'ébullition normale et que le volume critique est à peu près trois fois le volume du liquide à basse température.

XI.11 Représentation des états d'un fluide par une surface

L'équation d'état d'un fluide

$$f(p, V, T) = 0$$

est celle d'une surface si on porte p, V, T suivant trois axes de coordonnées.

Le réseau des isothermes d'Andrews est celui des sections de cette surface par des plans T = Cte. La surface comporte donc deux parties

qui se raccordent suivant la courbe de saturation, qui est un lieu de discontinuité pour ce plan tangent. Une partie cylindrique, de génératrices parallèles à l'axe des volumes, représente les états d'équilibre liquide-vapeur. Elle se projette sur le plan (T, p) suivant une courbe qui donne la pression de vapeur saturante en fonction de la température (souvent appelée courbe de Regnault). La partie non-cylindrique représente les états fluides à une seule phase.

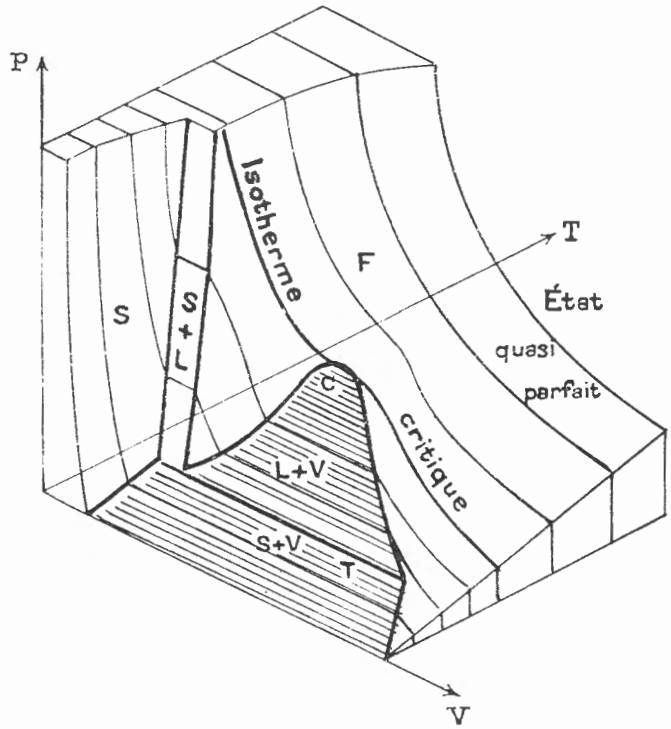


FIG. XI.7. — *Surface des états d'un corps pur (forme générale).*
On a tracé en traits fins les isothermes. Les indications sont celles des états (S solide, L liquide, V vapeur, F fluide). La génératrice T est la génératrice triple.

On peut compléter la surface en représentant les états solides. Le diagramme est analogue à celui représenté au paragraphe (**XI.8**). L'ensemble contient alors trois surfaces cylindriques, notées respectivement S + L, L + V, S + V, sur la figure (XI.7). Le segment T est commun à ces trois surfaces cylindriques et représente des états à trois phases.

XI.12 Chaleurs de vaporisation

Ainsi que nous l'avons déjà vu, la vaporisation s'accompagne d'une absorption de chaleur.

Pour définir la chaleur absorbée on considère une transformation où l'unité de masse du corps passe de l'état liquide à l'état gazeux, les températures extrêmes étant égales, la pression dans les deux états étant la

pression d'équilibre liquide-vapeur. La quantité de chaleur n'est pas encore complètement définie, car elle dépend en outre de la transformation.

On définit plus particulièrement :

— **la chaleur latente massique de vaporisation,** relative à une transformation *à pression constante*,

— **la chaleur interne massique de vaporisation,** relative à une transformation *sans échange de travail avec l'extérieur*.

Pour les distinguer, on peut imaginer le montage suivant.

L'unité de masse du corps est enfermée à l'état liquide, avec une trace de vapeur (pour que la pression soit la pression d'équilibre), dans une ampoule qu'on peut faire communiquer avec un cylindre fermé par un piston mobile sans frottement. Dans l'état initial, le piston est au fond du cylindre. L'ensemble est placé dans un thermostat à la température d'équilibre liquide-vapeur, sous la pression qui règne dans l'ampoule.

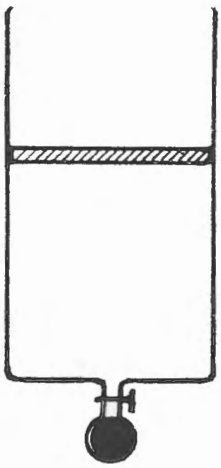


FIG. XI.8. — *Définition des chaleurs de vaporisation.*

On réalise les deux transformations suivantes, que nous notons respectivement *a* et *b* :

● *Transformation a.* Le piston exerce une pression égale à la pression précédente, qui restera constante pendant toute la transformation. On ouvre le robinet qui ferme l'ampoule, et on élève légèrement la température du thermostat pour produire la vaporisation. On s'arrange pour que la température finale soit égale à la température initiale. Quand il ne reste plus qu'une trace de liquide dans l'ampoule, la chaleur absorbée par le corps qui s'est vaporisé est la chaleur *latente massique de vaporisation.*

● *Transformation b.* On revient à l'état initial. On déplace le piston jusqu'à la position finale précédente, en faisant ainsi le vide dans le cylindre. Puis, on ouvre le robinet. La vaporisation a lieu « dans le vide » sans qu'il soit nécessaire d'élever la température du thermostat. L'état final est évidemment le même que le précédent. Mais, la vaporisation a eu lieu sans travail extérieur. La chaleur absorbée par le corps qui s'est vaporisé est la chaleur *interne massique de vaporisation.*

XI.13 Relation entre la chaleur latente et la chaleur interne de vaporisation

Dans les deux transformations précédentes, les états extrêmes sont les mêmes.

La chaleur latente massique, correspondant à une transformation isobare, est la variation **d'enthalpie massique** :

$$L = H_v - H_l.$$

La chaleur interne massique, sans travail extérieur, est la variation **d'énergie interne massique** :

$$L_i = U_v - U_l$$

Désignons par p la pression d'équilibre, par u_v et u_l, respectivement les volumes massiques de la vapeur et du liquide saturants. Par définition de l'enthalpie

$$H_v = U_v + p\,u_v,$$
$$H_l = U_l + p\,u_l.$$

et, par conséquent

$$L = L_i + p(u_v - u_l).$$

La différence

$$\boxed{L - L_i = p(u_v - u_l)}$$

est appelée *chaleur externe massique de vaporisation.* Elle n'est, en général, pas négligeable par rapport à L et L_i. Ainsi, pour l'eau à 100 °C

$$L = 2\,255 \text{ J . g}^{-1}.$$

$$p(u_v - u_l) \approx p\,u_v \approx \frac{RT}{M} = \frac{8{,}314 \cdot 373}{18} = 172 \text{ J . g}^{-1}.$$

Le calcul exact donne 169 J . g^{-1}, soit environ 7,5 % de la chaleur latente L.

TABLEAU XI.3. — *Chaleurs latentes massiques de vaporisation sous la pression de une atmosphère.*

Corps	T_{eb} (1 atm) en K	L (J . g^{-1})
He	4,29	23,0
H_2	20,4	448
N_2	77,5	203
O_2	90	218
$(C_2H_5)_2O$	307	366
CCl_4	350	194
C_6H_6	353	395
NH_3	240	1 373
C_2H_5OH	351	906
H_2O	373	2 255

XI.14 Relation de Clapeyron

La relation de Clapeyron **(XI.7)** s'applique en particulier à l'équilibre liquide-vapeur :

$$L = T(u_v - u_l)\frac{dp}{dT}.$$

Elle prend une forme particulièrement commode si on est assez loin du point critique pour négliger le volume massique du liquide par rapport à celui de la vapeur, et assimiler celle-ci à un gaz parfait, on peut alors écrire :

$$u_v - u_l \approx u_v = \frac{RT}{Mp} \quad \text{(M masse molaire).}$$

$$L = \frac{RT^2}{Mp}\frac{dp}{dT},$$

et

$$\boxed{\frac{dp}{p} = \frac{ML}{RT^2}\,dT}$$

Cette expression a l'avantage d'être utilisable avec des unités très variées : $\frac{dp}{p}$ est un nombre; ML et RT ont mêmes dimensions.

Appliquons-la à l'eau au voisinage de 100 °C.

$p = 76$ cm de mercure

$R = 8{,}314$ J . mol^{-1} . K^{-1}

$ML = 18 . 2\,255$ J

$T = 373$ K

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p\,ML}{RT^2} = \frac{76 . 18 . 2\,255}{8{,}314 . 373^2} = 2{,}67 \text{ cm de mercure par degré.}$$

Le calcul tenant compte de la relation exacte donne 2,713 centimètres de mercure par degré, en très bon accord avec l'expérience.

XI.15 Variation de la chaleur latente massique de vaporistion avec la température

La chaleur latente massique de vaporisation est une fonction décroissante de la température. Une fonction affine représente souvent assez bien la variation dans un grand intervalle au voisinage de la température d'ébullition normale. Ainsi pour l'eau, on peut utiliser la formule de Regnault entre 50 et 200 °C

$$L = 606{,}5 - 0{,}695\,t \qquad (L \text{ en cal . g}^{-1},\ t \text{ en °C}),$$

qu'on écrira en joules par gramme avec une précision généralement meilleure que 1 % :

$$L = 2\,540 - 2{,}9\,t$$

La chaleur latente de vaporisation *tend vers* 0 *au point critique*, ainsi que le montre la relation de Clapeyron

$$L = T(u_v - u_l)\frac{dp}{dT}.$$

La différence $u_v - u_l$ tend vers 0, tandis que $\frac{dp}{dT}$ reste finie.

On peut montrer aussi que $\frac{dL}{dT}$ *tend vers* $-\infty$.

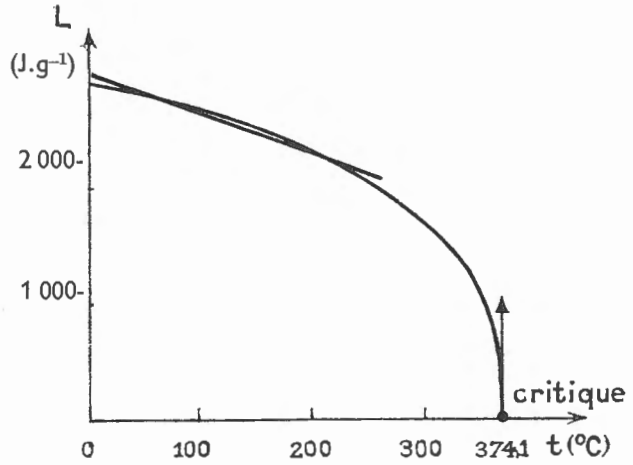


FIG. XI.9. — *Variation de la chaleur latente massique de vaporisation de l'eau avec la température.*
La droite correspond à la formule empirique de Regnault.

En effet $\frac{du_v}{dT}$ tend vers $-\infty$, $\frac{du_l}{dT}$ vers $+\infty$, $\frac{d^2p}{dT^2}$ restant finie.

TABLEAU XI.4. — *Chaleur latente massique de vaporisation de l'eau.*

t (°C)	0,01	50	100	150	200	250
L (J . g^{-1})	2 500	2 381	2 255	2 112	1 937	1 714
t	300	350	370	372	373	374,1
L	1 405	895	452	351	270	0

XI.16 Application des Principes de la Thermodynamique à l'équilibre liquide-vapeur

● On ne peut prendre dans ce cas, la pression et la température comme paramètres, puisque ces variables sont liées par une relation.

Nous supposons la masse totale égale à l'unité. Choisissons comme paramètres indépendants la température T et la masse x de la phase vapeur. Les grandeurs u_l, u_v et L sont fonctions de T, non de x.

Le volume total du système est

$$V = (1 - x)\, u_l + x\, u_v.$$

Au cours d'une transformation élémentaire réversible, le travail s'écrit

$$\delta W = -p\, dV = \left[-p(1-x)\frac{du_l}{dT} - px\frac{du_v}{dT}\right] dT - p(u_v - u_l)\, dx.$$

La chaleur est calculable en supposant des variations successives de T et de x :

$$\delta Q = [c_1(1 - x) + c_2 x]\, dT + L\, dx.$$

c_1 et c_2 sont des chaleurs massiques définies au cours d'une transformation réversible où la pression varie afin d'être toujours égale à la pression d'équilibre. Elles ne sont évidemment fonctions que de la température. La chaleur de transformation qui intervient est la chaleur latente isobare puisque, à température constante ($dT = 0$), la pression est constante et égale à la pression d'équilibre au cours d'une transformation réversible.

● Calculons les variations d'*énergie interne* et *d'entropie*

$$dU = \delta W + \delta Q = \left[-p(1-x)\frac{du_l}{dT} - px\frac{du_v}{dT} + c_1(1-x) + c_2 x\right] dT + [L - p(u_v - u_l)]\, dx,$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}[c_1(1-x) + c_2 x]\, dT + \frac{L}{T}\, dx.$$

● Exprimons que dU et dS sont des différentielles.

Pour dU :

$$\frac{\partial}{\partial x}\left[-p(1-x)\frac{du_l}{dT} - px\frac{du_v}{dT} + c_1(1-x) + c_2 x\right] = \frac{\partial}{\partial T}[L - p(u_v - u_l)].$$

Pour dS :

$$\frac{\partial}{\partial x}\left\{\frac{1}{T}[c_1(1-x) + c_2 x]\right\} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{L}{T}\right).$$

Soit :

$$-p\left(\frac{du_v}{dT} - \frac{du_l}{dT}\right) + c_2 - c_1 = \frac{dL}{dT} - (u_v - u_l)\frac{dp}{dT} - p\left(\frac{du_v}{dT} - \frac{du_l}{dT}\right) \quad (1)$$

$$\frac{1}{T}(c_2 - c_1) = \frac{1}{T}\frac{dL}{dT} - \frac{L}{T^2}. \quad (2)$$

En simplifiant l'équation (1) et en multipliant les deux membres de (2) par T, on trouve aisément :

$$c_2 - c_1 = \frac{dL}{dT} - (u_v - u_l)\frac{dp}{dT} = \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T},$$

soit

$$\boxed{\begin{aligned} L &= T(u_v - u_l)\frac{dp}{dT} \\ c_2 - c_1 &= \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T} \end{aligned}}.$$

● La première relation est la relation de Clapeyron. La seconde lie les *chaleurs massiques* c_1 et c_2 du liquide et de la vapeur *le long de la courbe de saturation.*

Dans le cas des corps condensés, les chaleurs massiques c_1 et c_2 le long de la courbe d'équilibre entre les deux phases diffèrent peu (sauf au voisinage du point critique) de leurs chaleurs massiques respectives à pression constante et à volume constant. Pour l'eau par exemple, on peut admettre que $c_1 = 4{,}2\ J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$.

la pression partielle de la vapeur est égale à la pression d'équilibre en l'absence d'atmosphère. La vapeur est sèche si la pression partielle de la vapeur est inférieure.

La théorie confirme ce résultat à condition qu'on puisse négliger le volume massique du liquide par rapport à celui de la vapeur, ce qui est vérifié si la vapeur est assimilable à un gaz parfait (Voir Ex. XII. 19).

On montre que, dans les mêmes conditions, la chaleur de vaporisation dans une atmosphère est égale à la chaleur latente, si l'atmosphère est de pression totale constante (somme de la pression de l'atmosphère sèche et de la pression de vapeur), et à la chaleur interne, si l'atmosphère est de volume total constant.

Faisons-le pour la chaleur de vaporisation à pression constante. Dans l'état initial, le liquide est mis en présence de l'atmosphère, à la même température. Le liquide se vaporise irréversiblement, et dans l'état final, la vapeur est mélangée au gaz de l'atmosphère à la température de l'état initial, sa pression partielle étant, en général, inférieure à la pression de vapeur saturante.

Puisque la *pression reste constante*, la chaleur de vaporisation est la variation d'*enthalpie* du système. On peut la calculer sur une suite de transformations différentes entre les mêmes états extrêmes, et que nous supposons, toutes, faites *à la même température :*

a) Le liquide est amené à la pression de vapeur saturante, ce qui n'entraîne qu'une variation d'enthalpie négligeable (l'énergie interne ne varie presque pas, et le volume du liquide est très faible).

b) Le liquide est vaporisé à pression constante. La variation d'enthalpie est la chaleur latente de vaporisation.

c) Le gaz et la vapeur sont mélangés. L'enthalpie totale ne varie pas.

d) Le mélange est ramené à la pression initiale. Puisque la température ne varie pas, l'enthalpie reste constante.

Au total, seule la transformation *b* s'accompagne d'une variation d'enthalpie et la chaleur mise en jeu est la chaleur latente.

XI.19 Ébullition

L'**ébullition** est une vaporisation par formation de bulles de vapeur *au sein même du liquide.* On peut l'obtenir en élevant la température d'un liquide dans une atmosphère de grand volume et sous pression constante, telle que l'atmosphère terrestre.

L'ébullition a également lieu quand on diminue la pression de l'atmosphère au-dessus d'un liquide maintenu à température constante.

C'est, en fait, le premier type d'ébullition qu'on réalise en général, car il permet d'obtenir facilement un état de *régime permanent.*

On **constate** ainsi que *l'ébullition se produit lorsque la température atteint la valeur pour laquelle la pression saturante du liquide est égale à la pression de l'atmosphère au-dessus du liquide.* Pour un **corps pur,** cette température **reste constante** pendant l'ébullition, si la pression de l'atmosphère ne varie pas.

Ce résultat peut être utilisé pour étudier la relation entre la pression de vapeur saturante et la température.

EXERCICES

XI.1. — Un récipient de volume 1 litre contient, à 100 °C, 1 g d'air et 1 g d'eau. Calculer la pression totale (constantes numériques supposées connues).

XI.2. — On comprime réversiblement, à la température constante 100 °C, un mélange d'air et de vapeur d'eau, pris dans un état initial de volume 1 litre et de pression totale 1 atmosphère (soit 0,5 atmosphère pour l'air et 0,5 atmosphère pour la vapeur d'eau).

a) Calculer le volume quand la pression totale est devenue 3 atmosphères.

b) Quels sont les échanges de travail et de chaleur avec le milieu extérieur ? (Constantes numériques supposées connues.)

XI.3. — On comprime, à température constante TK, un mélange de n_1 et n_2 moles de deux vapeurs de pressions maximales de vapeur respectives f_1 et f_2. Dans l'état initial de grand volume les deux vapeurs sont sèches. A quelle condition doivent satisfaire les données pour que ce soit la première vapeur qui commence à se condenser avant l'autre ? Établir la loi de variation du produit pV du mélange en fonction de la pression totale p pendant la compression. Représentation graphique.

XI.4. — Un tube barométrique cylindrique vertical de section s est empli de mercure qui monte juste à l'extrémité supérieure (sa hauteur H mesure la pression atmosphérique en hauteur de mercure). Celle-ci communique par un robinet avec un entonnoir contenant un liquide volatil. En ouvrant le robinet on fait pénétrer, par très petites quantités à la fois, le liquide dans le tube où il se vaporise instantanément. Le mercure descend jusqu'au moment où la pression de vapeur saturante est atteinte. Montrer que la chaleur massique de vaporisation est, dans ces conditions, la moyenne de la chaleur latente de vaporisation (à pression constante) et de la chaleur de vaporisation sans travail extérieur.

XI.5. — De la vapeur d'eau juste saturante (sans liquide) est détendue réversiblement et adiabatiquement à partir de 30 °C. Sachant que la masse totale est de 1 g, quelle est la masse d'eau liquide formée quand apparaissent les premiers cristaux de glace ? Quelle est la masse de glace formée quand tout le liquide a disparu ? Calculer le travail mis en jeu pendant les deux parties de la transformation.

Chaleur latente massique de vaporisation entre 0 et 30 °C :

$$L = 2\,500 - 2{,}33\ t \quad (L \text{ en } J \cdot g^{-1},\ t \text{ en } {}^{o}C).$$

Chaleur latente de fusion à 0° 333 J . g^{-1} (on négligera le volume du liquide devant celui de la vapeur).

XI.6. — Une éprouvette cylindrique C de section intérieure constante $s = 2\ cm^2$ est retournée sur une cuve à mercure profonde dont le niveau N sera supposé constant. L'éprouvette renferme de l'air sec et elle est maintenue verticale.

1) Lorsque le niveau n du mercure dans l'éprouvette et le niveau N du mercure dans la cuve sont dans un même plan, la colonne d'air enfermée dans le tube a une hauteur $l = 5$ cm, la température étant $t = 15$ °C et la pression atmosphérique ayant la valeur H = 76 cm de mercure.

On porte l'éprouvette, maintenue en place, à la température $t' = 40$ °C. Quel déplacement, a, subit le niveau du mercure de l'éprouvette par rapport à N ? Quel déplacement vertical, h, faut-il alors faire subir à l'éprouvette pour y ramener le niveau du mercure dans le plan N ?

2) On revient aux conditions initiales (température de l'air de l'éprouvette $t = 15$ °C, niveaux n et N dans le même plan). On introduit dans l'éprouvette une masse égale à 0,015 g, d'un liquide volatil dont la tension maximale de vapeur est de 19 cm de mercure à 15 °C et dont la masse, par cm^3 de vapeur saturante, est de $9 \cdot 10^{-4}$ g.

Calculer numériquement la valeur de la dénivellation y (comptée à partir de N) qui s'établit entre les deux niveaux du mercure quand l'état d'équilibre est atteint.

Quel déplacement vertical x faut-il alors faire subir à l'éprouvette C pour ramener les niveaux n et N dans un même plan ? (La température est toujours maintenue à 15 °C.)

3) On soulève maintenant l'éprouvette C d'une longueur verticale x quelconque, comptée à partir de la position pour laquelle les niveaux n et N sont dans le même plan. Le niveau n du mercure dans l'éprouvette présente, par rapport au niveau extérieur N, une dénivellation y quand l'équilibre est atteint. Établir la relation algébrique entre x et y dans le cas où la vapeur est saturante.

N. B. — On ne tiendra compte, ni de la dilatation de l'éprouvette, ni des phénomènes capillaires.

(*Chimie de Lille.*)

XI.7. — Un cylindre fermé par un piston contient un mélange gazeux d'azote et de vapeur d'eau à 80 °C.

Au départ, le volume est $V_1 = 10$ litres; la pression totale est $P_1 = 1$ atmosphère; la pression partielle de la vapeur d'eau est $f = 0{,}2$ atmosphère.

I. Par une transformation isotherme et réversible, par modification progressive du poids du piston, on ramène le volume à $V_2 = 2$ litres.

a) Tracer la courbe donnant la pression totale du mélange gazeux en fonction de V.

b) Calculer la masse d'eau condensée.

c) Calculer le travail fourni par l'opérateur.

d) Calculer la chaleur cédée par le système à l'extérieur : on admettra que c'est la somme des quantités de chaleur qui seraient cédées à l'extérieur :

1° Par l'azote considéré comme gaz parfait et occupant seul tout le volume;

2° Par la vapeur d'eau considérée comme gaz parfait, l'eau, liquide ou gaz occupant seule tout le volume.

II. On recommence l'opération, mais on donne dès le départ, par une surcharge convenable, au poids du piston, la valeur qu'il doit avoir en fin d'opération. On lâche le piston; on attend l'équilibre, la température étant redevenue 80 °C. Quelle est la chaleur cédée par le système à l'extérieur ?

Données numériques :

Pression maximale de la vapeur d'eau à 80 °C : 0,5 atmosphère;

Masse volumique de l'air à 0 °C sous pression d'une atmosphère : 1,3 kg/m³;

Densité de l'eau-vapeur par rapport à l'air : $d = (5/8)$;

Une atmosphère $= 1{,}013 \cdot 10^5$ pascal ;

Chaleur latente de vaporisation de l'eau à 80 °C : L = 2 300 joules par gramme.

(*Arts et Métiers.*)

XI.8. — Entre 0 et 50 °C la vapeur d'eau est assimilable à un gaz parfait dont le volume massique est beaucoup plus grand que celui du liquide.

1) Sachant que la chaleur massique à pression constante de la vapeur d'eau est 1,86 joule par gramme et par degré, calculer la chaleur massique à volume constant et le rapport des chaleurs massiques;

2) La chaleur massique de l'eau liquide est constante et égale à 4,2 joules par gramme et par degré. Calculer la variation d'énergie interne accompagnant la vaporisation de 1 gramme d'eau à t °C, la pression finale de la vapeur étant la pression de vapeur saturante, sachant que la variation correspondante à 0 °C est de 2 373 joules. Le résultat serait-il différent si la pression finale n'était pas la pression de vapeur saturante ?

3) Déduire du résultat précédent la chaleur latente massique de vaporisation de l'eau à t °C;

4) En utilisant la relation de Clapeyron, établir la loi de variation de la pression de vapeur saturante avec la température. Calculer, en millimètres de mercure, la pression de vapeur saturante de l'eau à 50 °C, sachant que sa valeur à 0 °C est de 4,58 millimètres de mercure;

5) Calculer le travail échangé avec le milieu extérieur par un gramme de vapeur d'eau que l'on chauffe de dt °C (dt petit) au voisinage de 50 °C, la pression restant constamment égale à la pression de vapeur saturante. Déterminer la quantité de chaleur échangée au cours de la même transformation et le sens de l'échange.

On donne R = 8,314 joules par mole et par degré.

Masse molaire de l'eau 18 g.

XI.9. — Dans les conditions du problème la ela vapeur d'eau est assimilable à un gaz parfait $\left(\gamma = \frac{4}{3}\right)$. L'eau liquide a un volume négligeable et une chaleur massique indépendente de la transformation et égale à 4,2 J g^{-1} K^{-1}.

1) En évaluant de deux manières différentes la chaleur nécessaire pour passer de 1 g d'eau liquide à 0 °C à 1 g d'eau-vapeur à t °C, calculer la chaleur latente massique de vaporisation de l'eau à t °C, sachant que sa valeur à 0 °C est 2 500 J g^{-1}.

2) Un récipient de volume 50 litres contient 5 g d'eau à 50 °C. On le refroidit jusqu'à 30 °C, son volume ne variant pas. Calculer la masse de vapeur dans les deux cas et la chaleur enlevée au système.

3) On met le récipient, pris à 50 °C, en communication avec un autre de volume 10 litres, initialement vide, en ouvrant un robinet. La transformation est adiabatique pour l'eau. Sachant qu'il reste encore de l'eau liquide quand l'équilibre est établi, déterminer la quantité de vapeur et la température dans l'état final.

4) A 50 °C, le récipient de volume 50 litres contient de l'air sous pression de 5 atmosphères (γ air = 1,4). On y introduit 5 g d'eau liquide à 50 °C et on laisse la vaporisation se produire irréversiblement sans fournir de chaleur. Calculer la masse d'eau vaporisée et la température d'équilibre, ainsi que la variation d'entropie au cours de la transformation.

Pour calculer la pression de vapeur saturante de l'eau, on utilisera la relation approchée :

$$p = 3\,t - 58 \quad (p \text{ en mm de mercure}, t \text{ en } ^\circ\text{C}).$$

XI.10. — Pour déterminer la teneur en eau liquide d'un mélange de vapeur et de gouttelettes d'eau en équilibre à 180 °C, on en détend une partie à travers un robinet à pointeau jusqu'à une pression voisine de la pression atmosphérique. La température devient 160 °C. Calculer la teneur en eau liquide du mélange initial. La chaleur massique de l'eau liquide est 1 cal g^{-1} K^{-1}; la chaleur latente massique de vaporisation de l'eau, L = 2 540 — 2,9 t (L en J g^{-1}, t en °C).

XI.11. — Un corps pur contenu dans un cylindre vertical est porté dans toute sa masse à sa température critique.

Montrer qu'il ne peut être en l'état critique que dans un plan horizontal π.

On désignera par p_r la pression réduite (mesure de la pression en prenant pour unité la pression critique p_c) et par u_r le volume massique réduit (mesure du volume massique en prenant pour unité le volume massique critique u_c). On prendra pour équation de l'isotherme critique, au voisinage du point critique :

$$p_r - 1 = -\,b(u_r - 1)^3$$

au quatrième ordre près en $u_r - 1$; b est une constante positive.

Donner, à l'approximation ci-dessus, la relation entre la cote z d'un point par rapport au plan π et la valeur en ce point du paramètre $x = u_r - 1$.

A. N. $b = 1{,}5$; $p_c u_c = 1{,}6 \cdot 10^4$ S.I.

Calculer le déplacement vertical qui conduit, à partir du plan π, à un accroissement du volume massique de 1 %, puis de 4 %.

(*Polytechnique.*)

XI.12. — On considère un corps pur au voisinage d'une température T (T température absolue) pour laquelle la chaleur latente de vaporisation est L. On assimilera la vapeur à un gaz parfait et l'on admettra que T est très inférieure à la température critique. On admettra aussi que la chaleur de vaporisation L est une fonction affine de la température T :

$$L = a - bT$$

1) Déterminer dans cette hypothèse, et approximativement, le coefficient angulaire de la courbe de vaporisation $p = f(T)$, au voisinage de la température T, en fonction de T et p. On désignera par M la masse molaire du fluide, par R la constante des gaz parfaits.

2) On considère une certaine masse de fluide de telle façon que le fluide soit juste à l'état de vapeur sous la pression d'équilibre p correspondant à la température T sur la courbe de vaporisation. Le rapport des chaleurs massiques de la vapeur à pression constante et à volume constant est γ.

On provoque une légère détente adiabatique. Montrer que si T est inférieur à une certaine température T_1, que l'on exprimera en fonction de L et de γ, la détente adiabatique produit une légère condensation.

A. N. Calculer T_1 pour l'anhydride sulfureux sachant que, entre 60 et 100 degrés Celsius, on a $\gamma = 1{,}25$ et que la chaleur latente de vaporisation est donnée en joules par gramme de SO_2 par la relation :

$$L = a - bT$$

avec $a = 795$ et $b = 1{,}51$.

3) Montrer que pour cette valeur T_1 de la température l'adiabatique de la vapeur est tangente à la courbe de saturation (diagramme de Clapeyron).

(*Centrale.*)

XI.13. — Les fluides satisfont sensiblement à l'équation de Van der Waals (écrite pour une mole) :

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

où a, b sont des constantes et R la constante molaire des gaz parfaits.

1) Montrer que cette équation permet de prévoir l'existence du point critique que l'on caractérisera par une isotherme présentant un point d'inflexion à tangente parallèle à l'axe des volumes. Déterminer en fonction de a, b et R les valeurs p_c, V_c et T_c de la pression, du volume et de la température critique.

2) Vérifier que dans le diagramme (V, p) toute courbe $T = \text{cte}$ ($< T_c$) satisfaisant àl'équation de Van der Waals présente un minimum et un maximum. Pourquoi ne peut-elle pas, du point de vue de la Thermodynamique et indépendamment de l'existence expérimentale d'un équilibre liquide-vapeur, représenter tout entière des états stables à une phase ?

3) En fait il faut remplacer une partie de la courbe précédente (comprenant le minimum et le maximum) par le palier de liquéfaction pour obtenir l'isotherme réelle. Pour placer ce palier, on appliquera les principes de la Thermodynamique aux états à une seule phase en variables T et V; on montrera que C_V ne dépend que de la température. Puis, à partir des expressions de dU et dS, on calculera les variations de U et S dans la transformation suivante : partant de l'état liquide saturant à la température T, de volume V_l, on chauffe à volume constant jusqu'à $T' > T_c$; à température constante T', on détend jusqu'au volume V_v (volume de la vapeur saturante à la température T); enfin à volume constant V_v, on amène le fluide à l'état de vapeur saturante à la température T. En exprimant alors l'égalité des enthalpies libres du liquide et de la vapeur, on montrera que les aires comprises entre la courbe $T = \text{cte}$ et le palier de liquéfaction, l'une au-dessous, l'autre au-dessus de celui-ci, sont égales. L'équation de Van der Waals détermine donc aussi la position du palier de liquéfaction.

4) On pose $\Pi = \frac{p}{pc}$, $\Phi = \frac{V}{V_c}$, $\Theta = \frac{T}{T_c}$ (coordonnées réduites). Écrire l'équation de Van der Waals avec ces coordonnées. Vérifier qu'elle est la même pour tous les fluides. En est-il de même pour la courbe d'équilibre liquide-vapeur et pour la loi de variation de la chaleur latente de vaporisation avec la température ? Pour de nombreux corps, la température d'ébullition normale (sous 1 atm) est voisine de 0,6 T_c. En déduire qu'à cette température $\frac{ML}{T}$ a même valeur pour tous ces corps (règle empirique de Trouton).

XI.14. — *a*) On comprime, de façon isotherme, de la glace prise initialement à — 2 °C sous une atmosphère. Sous quelle pression commencera-t-elle à fondre ?

b) De la glace prise à — 2 °C sous une atmosphère est chauffée à volume constant. A quelle température et à quelle pression commencera-t-elle à fondre ?

c) De la glace prise à — 2 °C sous une atmosphère est comprimée adiabatiquement et réversiblement. A quelle température et à quelle pression commencera-t-elle à fondre ?

On donne :

Volume massique de l'eau liquide à (0 °C, 1 atm) : 1,000 $cm^3 . g^{-1}$.

Volume massique de la glace à 0 °C, 1 atm : 1,090 $cm^3 . g^{-1}$.

Chaleur latente massique de fusion à 0 °C : 333 $J . g^{-1}$.

Coefficient de dilatation isobare $\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 1{,}57 . 10^{-4}\ °C^{-1}$.

Coefficient de compressibilité isotherme de la glace $\chi = 2{,}52 . 10^{-4}\ atm^{-1}$.

Chaleur massique de la glace : 2,1 $J . g^{-1} . °C^{-1}$.

XI.15. — Étude du point triple

I. — *a*) Représenter, dans le diagramme (p, T), les divers états d'équilibre d'un corps pur. On appellera u_s, u_l, u_v, les volumes massiques respectifs du solide, du liquide et de la vapeur. On distinguera les deux cas suivants :

$$\textbf{A.}\ u_s < u_l, \qquad \textbf{B.}\ u_s < u_l,$$

ainsi que le cas limite :

$$u_s = u_l.$$

Étudier la pente de la courbe de fusion. Établir la relation qui lie les trois chaleurs latentes de changement d'état au point triple : L_s (de sublimation), L_f (de fusion), L_v (de vaporisation).

b) Dans le diagramme de Clapeyron (v, p) et pour les cas **A** et **B**, tracer l'allure des isothermes pour des températures d'abord un peu supérieures, puis un peu inférieures à la température du point triple.

Calculer la dérivée $\frac{dv}{dp}$ le long des deux courbes qui limitent le domaine de équilibres liquide + solide, l'une du côté de la région correspondant au solide, l'autre du côté de la région relative au liquide, en fonction du coefficient de compressibilité isotherme et du coefficient de dilatation à volume constant; en déduire que cette dérivée est toujours négative dans le cas **B**.

Montrer que l'isotherme du liquide a une pente plus forte que la courbe qui sépare la région du liquide de celle des équilibres liquide + solide au point où elle la rencontre, dans le cas **B**, et une pente plus faible dans le cas **A**.

II. — Dans un cylindre, maintenu à la température T du point triple et fermé par un piston limitant un volume U, on introduit l'unité de masse du corps pur. Soit x la masse de vapeur, y la masse de liquide et z la masse de solide. On distinguera les cas **A** et **B**.

a) Entre quelles limites peut varier U pour que le système contienne au moins deux phases en équilibre ? Sous quel état se trouve le corps si U est extérieur à l'intervalle ainsi défini ?

b) L'état du système est-il déterminé par le volume U qui lui est imposé ? Calculer y et z en fonction de x; cas où $u_s = u_l$.

c) Entre quelles limites peut varier x pour que l'on observe la coexistence des trois phases ? Discuter.

III. — *a*) Réciproquement, pour une valeur donnée de x, entre quelles limites doit être compris U pour que l'on observe l'équilibre des trois phases coexistantes ? Représenter les résultats sur un diagramme (x, U) obtenu en portant x en abscisses et U en ordonnées. Comment sont représentés sur ce diagramme les divers équilibres possibles ? Comment évolue le système si, à la température constante T, U varie en dehors des limites précédentes ?

b) Déterminer sur le diagramme les équilibres définis par y/x, z/x, z/y, x, y, z respectivement constants quand U varie

IV. — On représentera les équilibres entre les trois phases par un diagramme triangulaire obtenu en construisant un triangle équilatéral de hauteur unité; un état d'équilibre sera défini par un point M dont les distances aux trois côtés du triangle sont : x, y et z.

Comment seront représentées les courbes : U = constante ?

Déterminer en particulier la courbe : $U = u_l$ pour un corps pur défini par :

$$u_s = 0{,}645 \text{ cm}^3/\text{g}, \quad u_l = 0{,}840 \text{ cm}^3/\text{g}, \quad u_v = 60{,}0 \text{ cm}^3/\text{g}.$$

V. — *a*) Le système comportant les trois phases coexistantes avec la composition x, y, z, on lui fait subir une transformation sans échange de chaleur avec le milieu extérieur, en faisant varier U.

Calculer, dans les cas **A** et **B**, en fonction de U, la composition du mélange, tant qu'il y a trois phases en présence.

Comment se déplace, dans les deux diagrammes envisagés aux paragraphes III et IV, le point qui figure l'état du système ?

b) On prend pour état initial I le mélange $x = y = z$. Figurer cet état initial du système dans les deux modes de représentation envisagés.

Calculer la valeur de U et déterminer la composition du mélange au moment où l'une des trois phases disparaît.

Indiquer, en utilisant le diagramme (x, U), et dans les cas **A** et **B**, l'évolution du système à partir de l'état initial lorsqu'on fait varier U. Discuter.

Application au corps pur précédent :

$$L_f = 184 \text{ J pour 1 g}, \quad L_v = 360 \text{ J pour 1 g}.$$

VI. — *a*) Le système précédent est pris sous le même état initial I; on lui fournit une quantité de chaleur Q en faisant passer un courant électrique dans un fil de capacité calorifique négligeable disposé dans l'enceinte dont les parois sont thermiquement isolées. Étudier les modifications que subit le système en supposant que U reste constant. Dans l'exemple étudié, pour quelle valeur de Q le système sera-t-il réduit à deux phases ?

b) Partant de l'état I, on fournit au système, dans l'enceinte thermiquement isolée, la quantité de chaleur $Q = L_f$ et il fait passer le volume de la valeur U_0 correspondant à l'état initial I à la valeur $U_1 = 2{,}2\ U_0$. Les variations respectives de U et de Q sont réglées de manière quelconque, mais de façon que la température reste constante.

Déterminer le nouvel état d'équilibre et la nouvelle composition du système; on raisonnera sur une masse totale de un kilogramme et on ramènera au kilogramme toutes les données de l'énoncé.

Calculer, en prenant pour unités le kilojoule et la kilocalorie :

le travail fourni par le système;

la variation de son énergie interne;
la variation de son entropie;
la variation de son enthalpie.

On a au point triple :

$$T = -56{,}2 \text{ degrés Celsius}, \quad p = 5{,}1 \text{ atmosphères}.$$

(*Agrégation.*)

XI.16. — Calculer le travail minimal nécessaire pour amener 1 kg d'eau initialement à 20 °C à l'état de glace à — 10 °C, la chaleur étant rejetée dans l'atmosphère à 20 °C, la pression restant constante et égale à 1 atm. Chaleurs massiques de l'eau : 4,2 J g^{-1} $°C^{-1}$, de la glace : 2,1 J g^{-1} $°C^{-1}$. Chaleur latente de fusion de la glace : 333 J g^{-1}.

XI.17. — Un récipient, fermé par un robinet, contient 10 kg d'eau et 10 g d'air à 0 °C et une atmosphère. L'air est considéré comme un gaz parfait de masse molaire 29 g.

a) Quel est le volume du récipient?

b) On l'amène à 100 °C, température qui sera maintenue *constante* dans toute la suite du problème. Calculer la pression totale et la masse d'eau à l'état de vapeur

c) On ouvre le robinet un instant très court. Il en sort dM = 0,1 g de vapeur en même temps que dm d'air. Calculer dm; le mélange qui sort a même composition que le mélange de gaz et de vapeur d'eau qui est dans le récipient.

d) On laisse ouvert le robinet. Former l'équation différentielle qui relie les masses dm d'air et dM de vapeur qui sortent en même temps. En déduire la relation entre m (masse d'air sortie) et M (masse d'eau sortie). Pour quelle valeur de M, la moitié de l'air est-elle sortie?

e) Trouver la relation entre la pression totale qui règne dans le récipient et la masse M d'eau sortie.

On négligera les variations de volume de l'eau liquide, produites par dilatation ou vaporisation, ainsi que la pression de vapeur saturante de l'eau à 0 °C.

(*E.S.T.P.*)

XI.18. — Un récipient contient, à 100 °C, 0,5 g d'eau liquide et 1 g de vapeur d'eau. On laisse s'échapper de la vapeur, la transformation étant adiabatique et réversible, jusqu'à ce que la température devienne 99 °C. Calculer les variations de masse du liquide et de la vapeur dans le récipient. On pourra faire le calcul en supposant une transformation sans élimination de vapeur, suivie d'une élimination qui ramène le volume à sa valeur initiale. La variation de température sera considérée comme petite.

Chaleur latente de vaporisation en J g^{-1} : L = 2 255 — 2,66 (t — 100). Chaleur massique de l'eau liquide : 4,2 J^{-1} °C g^{-1}.

La vapeur d'eau est assimilable à un gaz parfait; le volume de l'eau liquide est négligeable par rapport à celui de la vapeur.

XI.19. — La pression partielle de vapeur saturante en présence d'une atmosphère dépend un peu de la pression de l'atmosphère. On se propose d'établir la loi de variation en assimilant la vapeur et l'atmosphère à des gaz parfaits et en considérant le liquide comme incompressible, de volume massique u_l petit par rapport au volume massique u_v de la vapeur mais non négligeable.

Soit p la pression de vapeur saturante d'un corps pur à la température T, p' cette pression en présence d'un gaz de pression partielle p_0.

1) Considérons deux récipients contenant l'un (I) du liquide en présence de sa vapeur à la température T_1 sous la pression p; l'autre (II), le même liquide en présence de sa vapeur sous la pression p' et d'un gaz sous la pression p_0 à la même température. Des systèmes (cylindres avec pistons et robinets) permettent d'introduire ou d'extraire

du liquide ou de la vapeur dans les phases correspondantes; une paroi semi-perméable évite l'extraction du gaz dans la phase vapeur du récipient II. La pression extérieure est supposée nulle.

On fait subir à la masse élémentaire δm du corps les transformations isothermes réversibles suivantes :

a) On extrait δm de liquide de I, on l'amène à la pression du liquide dans II et on l'injecte dans le liquide de II;

b) On extrait δm de vapeur de II, on l'amène à la pression de vapeur dans I et on l'injecte dans la phase vapeur de I.

Vérifier que les états extrêmes sont identiques et établir la relation :

$$(p' - p + p_0)u_l + pu_v \operatorname{Log} \frac{p}{p'} = 0$$

Montrer que, si p' est peu différent de p, cette relation s'écrit:

$$p' - p = p_0 \frac{u_l}{u_v}$$

A. N. Le liquide est de l'eau à 100 °C, en présence d'air sous pression de 10 atm. Calculer $p' - p$ (volume massique de l'eau liquide à 100 °C : 1,043 cm^3g^{-1}).

2) Retrouver ce résultat en calculant les variations du potentiel chimique du liquide et de la vapeur quand on introduit une quantité supplémentaire de gaz à température constante. On montrera que :

$$u_l \, (dp' + dp_0) = u_{v'} \, dp'$$

et on établira la relation précédente par intégration.

XI.20. — La pression de vapeur saturante d'un liquide sous forme de gouttelettes dépend du rayon de celles-ci. On se propose de déterminer la loi de variation de cette pression avec le rayon r des gouttelettes. On assimilera la vapeur à un gaz parfait et on considérera le liquide comme incompressible, mais de volume massique non négligeable par rapport à celui de la vapeur. On rappelle (exercice X.20.4) que la pression intérieure des gouttelettes est supérieure de $\frac{2A}{r}$ à la pression extérieure.

La démonstration est analogue à celle de l'exercice précédent.

1) On considère deux récipients contenant du liquide en équilibre avec la vapeur : dans l'un (I) la surface de séparation est plane; dans l'autre (II), le liquide est sous forme d'une gouttelette et la surface de séparation est une sphère de rayon r.

Imaginer une transformation analogue à celle de l'exercice précédent et établir la relation :

$$\left(p' - p + \frac{2A}{r}\right) u_l + pu_v \operatorname{Log} \frac{p}{p'} = 0$$

(p et p' étant les pressions de vapeur dans I et II).

Si $p' - p$ est petit :

$$p' - p = \frac{2A}{r} \frac{u_l}{u_v}$$

2) Retrouver le résultat en introduisant les variations des potentiels chimiques du liquide et de la vapeur quand on fait varier r de dr à température constante.

A. N. Calculer $p' - p$ à 1 °C pour un brouillard de gouttelettes d'eau de rayon 5 μ. $A = 7{,}56 \cdot 10^{-2}$ S.I. (Nm^{-1}), $p = 4{,}9$ mm de mercure.

CHAPITRE XII

ÉQUILIBRES PHYSIQUES DES MÉLANGES BINAIRES

XII.1 Définitions. Variance

● Le mot solution désigne tout mélange homogène à l'échelle macroscopique. Cependant, de façon plus restrictive, on réserve en général cette appellation aux solutions liquides. Les mélanges gazeux sont toujours homogènes : il n'y a donc pas lieu de le préciser. Les mélanges solides homogènes sont appelés solutions solides.

● Les solutions les plus simples sont à deux constituants. La variance ([1]) des équilibres constitués par deux corps dépend du nombre de phases, que celles-ci soient formées de corps purs ou de mélanges homogènes. Elle vaut

$$v = 2 + 2 - \varphi = 4 - \varphi.$$

Les mélanges homogènes à une phase sont de variance 3. On peut choisir comme paramètres intensifs indépendants : la pression, la température et un paramètre de composition, par exemple la fraction molaire x d'un des constituants; la fraction molaire de l'autre est alors $1 - x$.

Les équilibres à deux phases sont divariants. Pour une température T et une pression p données, la composition des deux phases est déterminée. Les fractions molaires x et x' dans les deux phases sont des fonctions de T et de p. Nous verrons qu'il peut y avoir un ou deux équilibres possibles pour des valeurs données de T et de p. Les fonctions $x(T, p)$ et $x'(T, p)$ définissent deux surfaces dans un espace à trois dimensions en portant x (ou x'), T et p suivant trois axes de coordonnées. Au lieu des fractions molaires, on utilise souvent les titres en masses.

Les équilibres à trois phases sont monovariants. A une pression donnée, la température d'équilibre et les compositions des trois phases sont déterminées. Dans le diagramme précédent, ces équilibres sont représentés par trois courbes.

Les divers cas possibles de comportement de ces équilibres, lorsqu'on fait varier T et p, sont extrêmement nombreux. Nous limiterons notre étude aux équilibres liquide-vapeur de deux corps miscibles en toutes proportions à l'état liquide et à celle des cas les plus simples d'équilibre solide-liquide.

A. — ÉQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR

XII.2 Surfaces d'équilibre

Soient A et B les deux corps que nous supposons miscibles en toutes proportions à l'état liquide. Nous désignons par x et x' les fractions molaires de A, respectivement dans la phase liquide et dans la phase vapeur. Les fractions molaires de B sont donc $1 - x$ et $1 - x'$. Les valeurs limites, $x = x' = 1$ et $x = x' = 0$, correspondent respectivement aux cas des corps A et B purs en équilibre liquide-vapeur.

(1) La définition de la variance est donnée dans l'ouvrage de René DIDIER : *Chimie générale* (même collection).

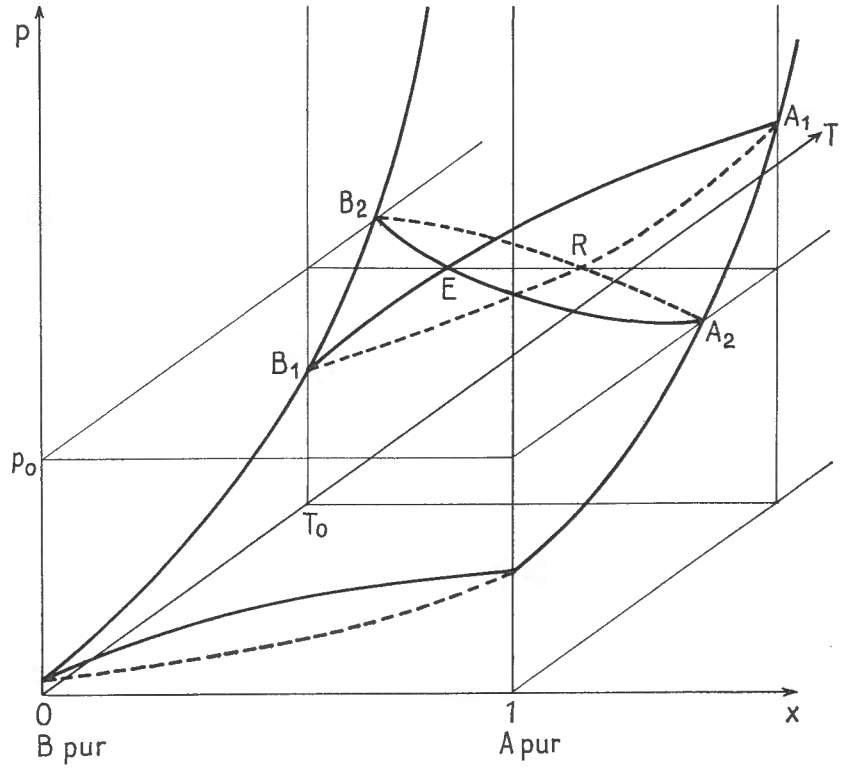


FIG. XII.1. — *Surfaces d'ébullition et de rosée.*

Les courbes B_1EA_1 et B_1RA_1 sont les sections par le plan $T = T_0$. Les courbes B_2EA_2 et B_2RA_2 sont les sections par le plan $p = p_0$.

Les surfaces d'équilibre relatives, l'une à la phase liquide (x fonction de T et p), l'autre à la phase vapeur (x' fonction de T et p), s'étendent entre les plans $x = x' = 0$ et $x = x' = 1$. Elles se raccordent dans ces plans pour donner les *courbes d'équilibre liquide-vapeur de chacun des corps purs* (chaque courbe traduit la relation entre T et p pour le corps pur correspondant).

Toute section de ces deux surfaces, soit par un plan $T = cte$, soit par un plan $p = cte$, donne deux courbes, qui ont leurs deux extrémités sur les courbes d'équilibre précédentes relatives à chaque corps pur.

Chaque droite, correspondant à une pression et une température déterminée, donc parallèle à l'axe des x et des x', qui coupe l'une des surfaces, coupe aussi l'autre. Les deux points déterminent les fractions molaires du liquide et de la vapeur en équilibre dans les conditions de température et de pression considérées. L'expérience montre que, pour certains mélanges, deux équilibres peuvent être observés pour une même pression et une même température. La droite précédente coupe alors chaque surface en deux points.

XII.3 Équilibres à température fixée. Cas des solutions idéales

Si la solution peut être considérée comme idéale, sa vapeur est, avec la même approximation, assimilable à un mélange de gaz parfaits. La pression partielle des constituants dans la phase vapeur est alors proportionnelle à leur fraction molaire dans la phase liquide. Ces pressions partielles ont donc pour valeurs :

$$p_A = p_A^\circ x \quad , \quad p_B = p_B^\circ (1 - x),$$

où p_A° et p_B° sont les pressions de vapeur saturante des corps A et B purs, à la température T considérée.

La pression totale est

$$p = p_A + p_B = (p_A^\circ - p_B^\circ)x + p_B^\circ.$$

C'est une fonction affine de x et la courbe représentative de la phase liquide appelée courbe d'ébullition est une droite dans le diagramme (x, p).

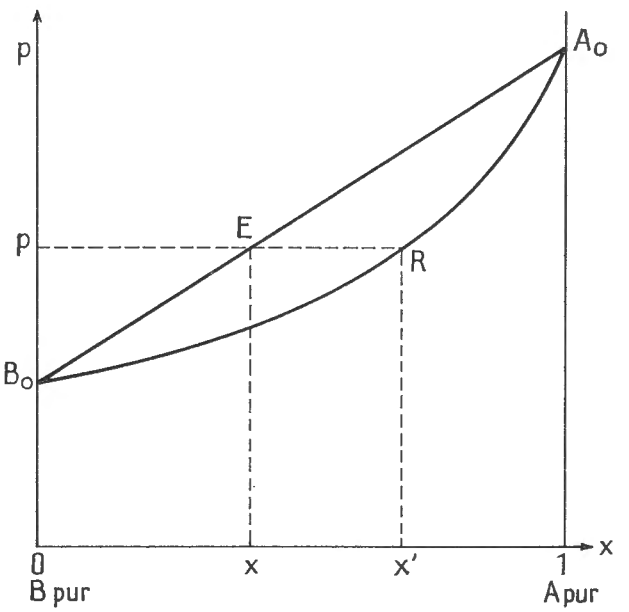


FIG. XII.2. — *Solutions idéales. Température fixée.*

Pour trouver la fraction molaire x' dans la phase vapeur, on écrit qu'elle est proportionnelle à la pression partielle de A; soit en tenant compte de la relation précédente

$$x' = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^\circ x}{p} = \frac{p_A^\circ}{p} \cdot \frac{p - p_B^\circ}{p_A^\circ - p_B^\circ}$$

On obtient ainsi

$$p = \frac{p_A^\circ p_B^\circ}{p_A^\circ - (p_A^\circ - p_B^\circ)x'}.$$

p est fonction homographique de x' et la courbe représentative de la vapeur, appelée courbe de rosée, est une portion d'hyperbole. On vérifie qu'elle est au-dessous du segment de droite précédent.

Les intersections de ces deux courbes avec une droite $p = \text{cte}$ donnent les fractions molaires x et x' en corps A du liquide et de la vapeur, sous cette pression, à la température T. On voit que si $p_A^0 > p_B^0$ (A plus volatil que B), $x' > x$: la vapeur est plus riche que le liquide dans le constituant le plus volatil.

XII.4 Équilibre à température fixée. Cas des solutions quelconques

En première approximation on peut encore assimiler la vapeur à un gaz parfait, mais la solution liquide n'étant pas idéale, les pressions partielles dans la phase vapeur ne sont pas proportionnelles aux fractions molaires dans la phase liquide.

On peut considérer l'équilibre liquide-vapeur comme un équilibre statistique, obtenu lorsque le nombre des molécules de chaque corps qui traversent, par unité de temps, un élément de la surface de séparation du liquide vers la vapeur est égal au nombre de ces molécules qui traversent de la vapeur vers le liquide. On admet que toutes les molécules, venant de la vapeur et qui frappent la surface de séparation, passent dans le liquide. Leur nombre est donc proportionnel à la pression partielle du constituant considéré. Le nombre des molécules qui quittent le liquide est d'autant plus faible, à une température donnée, que leur énergie de liaison avec les autres molécules est plus grande. Alors la pression partielle dans la phase vapeur est plus faible.

Les solutions idéales sont obtenues avec des constituants de même structure chimique. Le remplacement d'une molécule d'un constituant par une molécule de l'autre ne modifie pas les énergies de liaison. La probabilité pour une molécule de passer du liquide dans la vapeur ne dépend donc pas de la composition de la solution. Le nombre de ces molécules qui traversent un élément de surface de séparation par unité de temps, et par conséquent la pression partielle dans la phase vapeur, sont proportionnels à la fraction molaire dans la phase liquide du constituant considéré.

Quand la solution n'est pas idéale, cette probabilité dépend de la composition de la solution. Le plus fréquemment les liaisons entre molécules différentes sont plus faibles qu'entre molécules identiques et les constituants ont une pression partielle de vapeur plus grande que si la solution était idéale. La pression totale est donc aussi plus grande. La courbe d'ébullition est au-dessus de la droite obtenue pour les solutions idéales. Il s'agit de solutions qui, lorsqu'on les obtient par mixage isotherme-isobare des constituants pris purs à l'état liquide, se forment avec absorption d'énergie (essentiellement de chaleur puisque la variation de volume est toujours faible) : le mixage est endothermique. Les molécules de la solution étant moins fortement liées, la vaporisation est plus facile et la pression de vapeur plus grande que pour une solution idéale.

Les écarts peuvent être suffisants pour qu'apparaisse un maximum sur la courbe d'ébullition. Nous montrerons plus loin que la courbe de rosée présente alors un maximum au même point.

Dans le cas où des associations se produisent entre molécules des corps mélangés, la pression de vapeur est plus faible que pour une solution idéale.

Les courbes relatives à une telle solution sont au-dessus de celles qu'on obtiendrait si elle était idéale. Elles peuvent même présenter un minimum commun. A cause des associations moléculaires, le mixage isotherme-isobare des constituants pris à l'état liquide se fait avec perte d'énergie, essentiellement sous forme de chaleur : il est exothermique.

XII.5 Position relative des courbes d'ébullition et de rosée

Si, à température fixée, la pression d'un système susceptible d'exister sous forme d'équilibre liquide-vapeur est différente de la pression d'équilibre, le système est tout entier dans une seule phase : il est alors de variance 3 et on peut choisir indépendamment la température, la pression et la composition de la phase unique.

Celle-ci est une phase liquide, si la pression est supérieure à la pression d'équilibre, une phase vapeur si elle est inférieure (loi de Le Châtelier). Dans le diagramme d'équilibre (fig. XII.3) les points situés au-dessus de la courbe d'ébullition (pression *supérieure* à la pression d'équilibre pour un titre donné du *liquide*) représentent des états liquides; les points situés au-dessous de la courbe de rosée (pression *inférieure* à la pression d'équilibre pour un titre donné de la *vapeur*) représentent des états gazeux. Les deux régions ne peuvent avoir aucun point commun, sauf des points limites correspondant à une même composition du liquide et de la vapeur en équilibre. La courbe d'ébullition est donc au-dessus de la courbe de rosée.

D'autre part, les parallèles à l'axe des x coupent les deux courbes en deux ou quatre points qui déterminent les compositions des deux phases en équilibre à la pression considérée. Il en résulte que si la courbe d'ébullition présente un maximum ou un minimum, il en est de même pour la courbe de rosée et, puisque cette dernière doit être au-dessus de la courbe d'ébullition, les deux maximums ou minimums sont confondus.

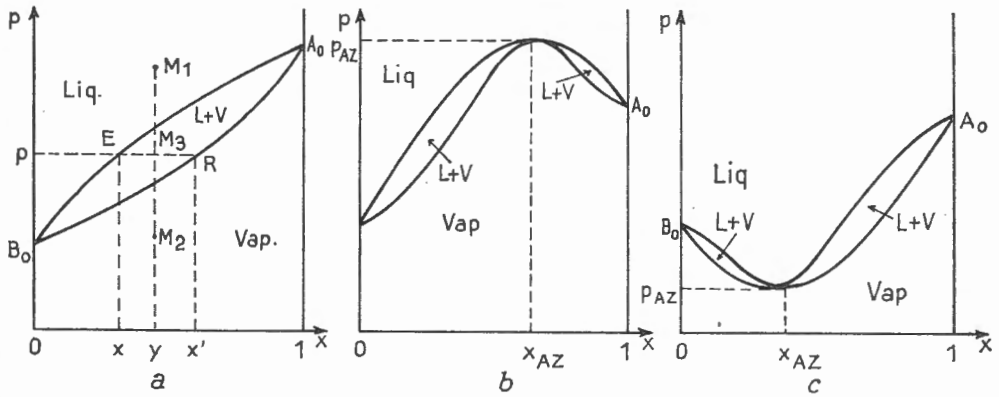


FIG. XII.3. — *Equilibre liquide-vapeur. Température fixée.*

XII.6 Mélanges azéotropiques

Les mélanges représentés par les maximums ou minimums précédents sont appelés *mélanges azéotropiques* (ou azéotropes). Les courbes d'ébullition et de rosée ayant alors un point commun, le liquide et la vapeur en équilibre ont même composition.

La température d'équilibre ne varie pas si, à pression constante, on vaporise ou on condense une partie du système. La température d'ébullition d'un mélange azéotropique reste constante pendant toute la durée du phénomène sous pression donnée. Le mélange se comporte comme un corps pur. Mais, si on change la pression, la composition et la température d'équilibre du mélange azéotropique changent. Le mélange précédent n'est plus azéotropique, ce qui permet de le distinguer d'un corps pur.

Remarque

On peut montrer que les mélanges azéotropiques sont les seuls pour lesquels le liquide et la vapeur ont même composition (en dehors des cas limites des corps A et B purs).

Les fractions molaires x et $1-x$ dans la phase liquide s'expriment en fonction des nombres de moles n_A et n_B des deux constituants :

$$x = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad , \quad 1 - x = \frac{n_B}{n_A + n_B}.$$

Les potentiels chimiques μ_A et μ_B sont tels que [1] :

$$\frac{\partial \mu_A}{\partial n_B} = \frac{\partial \mu_B}{\partial n_A} = \frac{\partial^2 G}{\partial n_A \, \partial n_B}.$$

Or

$$\frac{\partial \mu_A}{\partial n_B} = \frac{\partial \mu_A}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial n_B} = -\frac{\partial \mu_A}{\partial x} \cdot \frac{n_A}{(n_A + n_B)^2},$$

$$\frac{\partial \mu_B}{\partial n_A} = \frac{\partial \mu_B}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial n_A} = \frac{\partial \mu_B}{\partial x} \cdot \frac{n_B}{(n_A + n_B)^2}.$$

De ces relations on tire :

$$x \frac{\partial \mu_A}{\partial x} + (1 - x) \frac{\partial \mu_B}{\partial x} = 0.$$

De même, pour la phase vapeur :

$$x' \frac{\partial \mu'_A}{\partial x'} + (1 - x') \frac{\partial \mu'_B}{\partial x'} = 0.$$

S'il y a équilibre, $\mu_A - \mu'_A = 0$, $\mu_B - \mu'_B = 0$. Différencions ces relations à température constante, en faisant varier p, x et x', le long des courbes d'équilibre :

$$\frac{\partial \mu_A}{\partial x} dx - \frac{\partial \mu'_A}{\partial x'} dx' + \frac{\partial (\mu_A - \mu'_A)}{\partial p} dp = 0,$$

$$\frac{\partial \mu_B}{\partial x} dx - \frac{\partial \mu'_B}{\partial x'} dx' + \frac{\partial (\mu_B - \mu'_B)}{\partial p} dp = 0.$$

Si le liquide et la vapeur ont même composition à l'équilibre initial : $x = x'$. Multiplions la première équation par $x = x'$, la deuxième par $1 - x = 1 - x'$, et additionnons. En tenant compte des relations précédentes, les termes en dx et dx' disparaissent. Il reste après regroupement des termes

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial p} [x \mu_A + (1 - x)\mu_B] - \frac{\partial}{\partial p} [x' \mu'_A + (1 - x')\mu'_B] \right\} dp = 0.$$

(1) Voir même collection : *Chimie générale* par René DIDIER.

On reconnaît les enthalpies libres molaires G_M et G'_M des deux phases (c'est-à-dire pour $n_A + n_B = n'_A + n'_B = 1$). Soit :

$$\left(\frac{\partial G_M}{\partial p} - \frac{\partial G'_M}{\partial p}\right) dp = 0.$$

Les dérivées partielles de G_M et G'_M sont les volumes molaires des deux phases. Ceux-ci étant toujours différents, dp est nulle et les tangentes aux deux courbes, parallèles à l'axe des x : le mélange est azéotropique.

XII.7 Signification des domaines limités par les courbes d'ébullition et de rosée

Représentons l'état d'un système, à température donnée, par un point du diagramme de la figure (XII.3), en portant en abscisse son titre global y en corps A et en ordonnée sa pression.

Nous avons déjà signalé que les points situés au-dessus de la courbe d'ébullition, tels que M_1, représentent les systèmes liquides à une phase, les points situés au-dessous de la courbe de rosée, tels que M_2, les systèmes gazeux à une phase. Les points situés entre les deux courbes, tels que M_3, représentent donc les systèmes à deux phases. Les compositions de ces deux phases sont données par les intersections E et R des courbes d'ébullition et de rosée avec la parallèle à l'axe des x qui définit la pression d'équilibre; soient x et x' les fractions molaires correspondantes. Écrivons que le nombre de moles de A dans le système global est la somme des nombres de moles de A dans les deux phases. n et n' désignant les nombres totaux de moles de A et B respectivement dans les phases liquide et vapeur, on obtient :

$$(n + n')y = nx + n'x'$$

$$\frac{n}{n'} = \frac{x' - y}{y - x} = \frac{\overline{M_3R}}{\overline{EM_3}}.$$

Le point M_3 partage le segment ER dans le rapport inverse des nombres de moles des phases représentées par E et R.

Si, au lieu des fractions molaires, on avait porté les titres en masse, le point représentatif d'un système à deux phases partagerait le segment correspondant dans le rapport inverse des masses des phases.

XII.8 Équilibre à pression fixée

Les courbes d'équilibre tracées à pression fixée donnent, en abscisse, les fractions molaires du liquide et de la vapeur en équilibre en fonction de la température qu'on porte en ordonnée (fig. XII.4).

Les formes de ces courbes sont analogues à celles des courbes tracées à température fixée. L'existence d'une équation d'état liant p, T et x permet d'écrire entre les dérivées partielles une relation analogue à [X.6 (1)] :

$$\frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial p} = -1,$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} = -\frac{\dfrac{\partial p}{\partial x}}{\dfrac{\partial p}{\partial T}}.$$

Or $\frac{\partial p}{\partial T}$ est toujours positif, $\frac{\partial T}{\partial x}$ et $\frac{\partial p}{\partial x}$ sont de signes contraires et s'annulent simultanément. La pente de la courbe d'ébullition, dans le diagramme (x, T), est de signe contraire à celle de la courbe dans le diagramme (x, p). Lorsque cette dernière présente un maximum (ou un minimum), la première présente un minimum (ou un maximum) pour la même valeur de x. Les courbes de roséz ont les mêmes caractéristiques que les courbes d'ébullition.

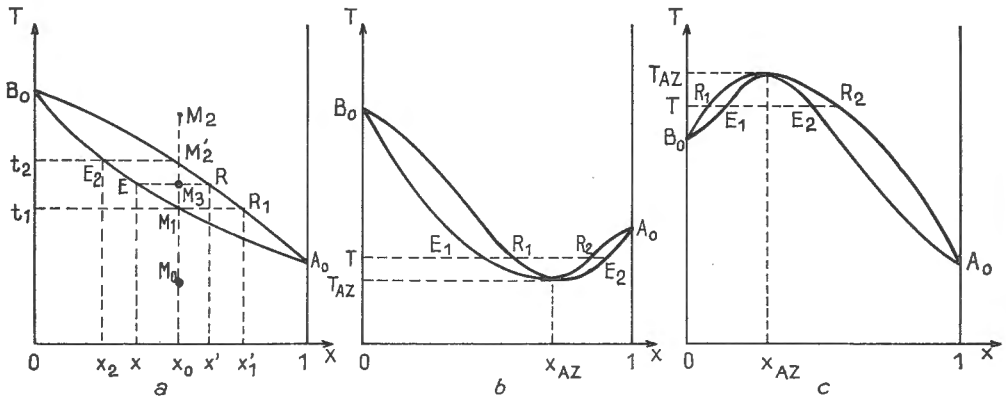


FIG. XII.4. — *Equilibre liquide-vapeur. Pression fixée.*

Exemples :

a) $N_2 - O_2$. $p = 1$ atm $t_{A_0} = t_{N_2} = -195{,}7$ °C
$t_{B_0} = t_{O_2} = -183{,}0$ °C

b) $C_2H_5OH - H_2O$. $p = 1$ atm
$t_{A_0} = t_{C_2H_5OH} = 78{,}30$ °C
$t_{B_0} = t_{H_2O} = 100{,}00$ °C
$t_{AZ} = 78{,}15$ °C
$x_{AZ} = 0{,}88$ en C_2H_5OH

c) $H_2O - HNO_3$. $p = 1$ atm
$t_{A_0} = t_{HNO_3} = 86$ °C
$t_{B_0} = t_{H_2O} = 100$ °C
$t_{AZ} = 123$ °C
$x_{AZ} = 0{,}38$ en HNO_3

Le système étant tout entier sous forme de vapeur aux températures élevées et sous forme liquide aux basses températures, la courbe de rosée est au-dessus de la courbe d'ébullition. En dehors des points correspondant aux constituants A et B purs, les courbes d'ébullition et de rosée ne peuvent avoir de points communs qu'aux maximums ou aux minimums correspondant à un mélange azéotropique.

La signification des domaines est analogue à celle trouvée au paragraphe précédent. Les points situés au-dessus de la courbe de rosée représentent des états où le système est tout entier gazeux : les points situés au-dessous de la courbe d'ébullition des états où le système est tout entier liquide. Les points compris entre les deux courbes sont relatifs à des états à deux phases. Le segment parallèle à l'axe des fractions molaires, et compris entre les deux courbes, est partagé par le point représentatif du système en raison inverse des nombres de moles des deux phases (ou des masses, si on porte en abscisse les titres en masse).

Comparaison des compositions du liquide et de la vapeur en équilibre

Lorsqu'il n'y a pas de mélange azéotropique, on voit, sur la figure (XII.4, *a*), que le point R donnant la composition de la phase vapeur est à droite du point E donnant celle de la phase liquide. *La vapeur est plus riche que le liquide en constituant* A, *plus volatil que le constituant* B.

Lorsqu'il existe un azéotrope avec minimum de la température d'équilibre (fig. XII.4, *b*), suivant que les titres du liquide et de la vapeur en A sont inférieurs ou supérieurs au titre de l'azéotrope, *la vapeur est moins riche que le liquide en* B *ou en* A, corps moins volatils que l'azéotrope.

Lorsqu'il existe un *azéotrope avec maximum* de la température d'équilibre (fig. XII.4, *c*), suivant que les titres du liquide ou de la vapeur en A sont inférieurs ou supérieurs au titre de l'azéotrope, *la vapeur est plus riche que le liquide en* B *ou en* A, corps plus volatils que l'azéotrope.

XII.9 Application à l'étude de la vaporisation ou de la condensation à pression constante

1) Vaporisation ou condensation dans un récipient fermé de volume variable

On peut imaginer qu'on opère dans un cylindre fermé par un piston qui permet d'imposer la pression constante. Le système ayant une composition globale fixée, son point représentatif se déplace sur une parallèle à l'axe des températures (fig. XII.4, *a*), dont l'abscisse x_0 est la fraction molaire en constituant A.

Si on part d'une température assez basse, le système est initialement liquide (M_0). Si on élève la température, la vaporisation commence en M_1 à la température t_1, le liquide ayant encore le titre x_0 et la première bulle de vapeur le titre x'_1. Au cours de la vaporisation, le système étant représenté par M_3 à la température t, le liquide et la vapeur ont respectivement les titres x et x'. La vaporisation se termine à la température t_2, la vapeur ayant le titre x_0 et la dernière goutte de liquide le titre x_2. Aux températures supérieures à t_2, le système est à l'état de vapeur sèche. On remarquera, qu'au cours de la vaporisation, lorsqu'il n'y a pas d'azéotrope, le liquide et la vapeur s'enrichissent tous deux en B moins volatil que A. Le lecteur établira facilement l'évolution du système lorsqu'il existe un azéotrope.

Lors de la condensation dans un récipient fermé, le système évolue de façon analogue, mais en sens inverse.

2) Distillation simple

C'est une vaporisation par ébullition (**XI.19**), la vapeur formée étant ensuite condensée. De même que pour un corps pur, l'ébullition se produit lorsque la pression d'équilibre liquide-vapeur est égale à la pression de l'atmosphère.

Examinons d'abord ce qui se produit lorsqu'il n'existe pas d'azéotrope (fig. XII.4, *a*). Le liquide de titre x_0 commence à bouillir à la température t_1, la vapeur formée ayant le titre x'_1. Le liquide s'appauvrit donc en A, corps le plus volatil; son titre en B augmente. *La température d'ébullition augmente* au cours du phénomène. Cette propriété est souvent utilisée pour distinguer les mélanges des corps purs.

En poursuivant la distillation il est possible d'atteindre un titre du liquide voisin de zéro en A. La distillation simple peut permettre d'obtenir le constituant B le moins volatil à peu près pur, si la vapeur formée à chaque instant a un titre en constituant le plus volatil assez différent de celui du liquide (les courbes d'ébullition et de rosée doivent être assez écartées l'une de l'autre).

Le liquide de condensation de la vapeur (le *distillat*) est évidemment plus riche en A que le mélange de départ, puisque le liquide restant en est plus pauvre. Cependant la vapeur qui s'est formée au cours de l'ébullition a un titre en A au plus égal à x'_1. En conséquence le distillat a un titre en A compris entre x_0 et x'_1. Il n'est pas possible d'extraire, par distillation simple, le constituant le plus volatil d'un mélange.

Dans le cas d'un azéotrope avec minimum de température, la discussion précédente montre qu'on peut obtenir comme résidu liquide de distillation le corps A ou le corps B pur, suivant qu'on part d'un mélange plus riche en A ou plus riche en B que l'azéotrope.

Dans le cas d'un azéotrope avec maximum de température, c'est l'azéotrope qu'on obtient comme résidu de distillation, tandis qu'il est impossible d'obtenir le corps A pur ou le corps B pur.

3) Distillation fractionnée

Au contraire de la distillation simple, la distillation fractionnée permet, lorsqu'il n'existe pas d'azéotrope, la séparation des deux constituants d'un mélange liquide. Nous en exposerons seulement le principe.

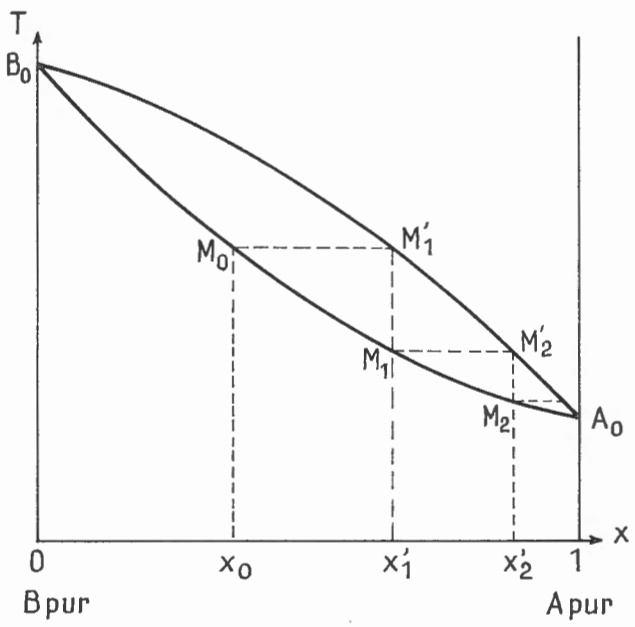


FIG. XII.5. — *Distillation fractionnée.*

● Considérons le cas d'un mélange ne donnant pas d'azéotrope (fig. XII.5). Partant d'un mélange liquide de titre molaire x_0, on obtient par ébullition une vapeur de titre x'_1 représentée par le point M'_1. Si on condense cette vapeur en la refroidissant, elle donne un liquide qui entre en ébullition lorsqu'il est représenté par le point M_1, en donnant une vapeur de titre x'_2 représentée par le point M'_2. On peut continuer les mêmes opérations. Le mélange obtenu par cette suite de vaporisations et de condensations est de plus en plus riche en A. Son point représentatif décrit une sorte d'escalier entre les courbes d'ébullition et de rosée et tend vers le point représentant A pur. De même que dans le cas de la distillation simple, le résidu liquide de la distillation fractionnée tend vers le constituant B pur.

En fait, il n'est pas possible de décrire rigoureusement l'escalier précédent car les quantités de corps obtenus seraient de plus en plus faibles. Il faut faire bouillir pendant un certain temps le liquide initial pour obtenir une quantité notable de distillat condensé et son titre est alors inférieur à x'_1. Il reste cependant, comme nous l'avons montré dans l'étude de la distillation simple, supérieur à x_0. Il en sera de même à chacune des opérations de condensations successives. Le nombre des marches de l'escalier sera plus grand, mais le résultat final restera le même.

Les colonnes à distiller du laboratoire ou de l'industrie permettent la réalisation automatique de ces vaporisations et condensations successives.

● Lorsqu'il existe un azéotrope, une étude analogue de la distillation fractionnée montre qu'on ne peut pas séparer les deux constituants A et B. Suivant qu'on part d'un mélange plus riche en A ou en B que l'azéotrope, on séparera soit A et l'azéotrope, soit B et l'azéotrope. L'azéotrope constituera le résidu liquide de distillation, si sa température est maximale, le distillat, si elle est minimale.

XII.10 Loi de Raoult de l'ébulliométrie

La loi de Raoult s'applique aux *solutions diluées* où *le corps dissous n'est pas volatil* à la température d'ébullition du solvant. La vapeur formée est alors constituée par le solvant pur.

L'expérience montre que ces solutions sont idéales pour le solvant.

Désignons par x la fraction molaire du soluté et donc par $1 - x$ celle du solvant. Le potentiel chimique du solvant dans la solution est une fonction de x, de la température et de la pression, de la forme :

$$\mu(T, p, x) = \mu(T, p, 0) + RT \operatorname{Log}(1 - x).$$

Celui du solvant dans la phase vapeur ne dépend que de la température et de la pression : $\mu'(T, p)$.

Si on observe l'équilibre solution-vapeur à la température T, sous la pression p, les potentiels chimiques sont égaux :

$$\mu(T, p, 0) + RT \operatorname{Log}(1 - x) = \mu'(T, p),$$

ou encore :

$$\frac{1}{T}[\mu'(T, p) - \mu(T, p, 0)] = R \operatorname{Log}(1 - x).$$

Soit T_0 la température d'équilibre liquide-vapeur du solvant pur ($x = 0$) sous la pression p. Alors :

$$\frac{1}{T_0}\,[\mu'(T_0, p) - \mu(T_0, p, 0)] = 0.$$

Faisons la différence membre à membre des deux dernières expressions, en tenant compte du fait que x et par conséquent $T - T_0$ sont petits. En se limitant au premier terme du développement de Taylor, on trouve :

$$(T - T_0)\,\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{\mu' - \mu}{T}\right] = R\ \mathrm{Log}\ (1 - x) = -Rx,$$

la dérivée étant calculée pour les valeurs T_0, p.

Or $\mu' - \mu$ représente la variation d'enthalpie libre molaire ΔG_M lorsqu'on passe d'une mole de solvant pur liquide à une mole de vapeur à la température T_0, sous la pression p. D'après la relation de Gibbs-Helmholtz (IX.5) :

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{\mu' - \mu}{T}\right] = \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{\Delta G_M}{T}\right] = -\frac{\Delta H_M}{T_0^2}.$$

ΔH_M est aussi la chaleur latente molaire de vaporisation du solvant $M_0 L_0$ (M_0 masse molaire, L_0 chaleur latente massique de vaporisation du solvant).

Finalement

$$T - T_0 = \frac{R\,T_0^2\,x}{M_0\,L_0}.$$

En introduisant les masses m et m_0 du soluté et du solvant et la masse molaire M du soluté, x peut s'écrire, compte tenu du petite nombre relatif de moles du soluté par rapport au solvant :

$$x = \frac{m}{M} \cdot \frac{M_0}{m_0}.$$

La différence $T - T_0$ vaut donc :

$$T - T_0 = \frac{RT_0^2}{L_0}\,\frac{1}{M}\,\frac{m}{m_0} = K\,\frac{1}{M}\,\frac{m}{m_0}.$$

T et T_0 sont aussi les températures d'ébullition de la solution et du solvant pur sous la pression p. On peut donc énoncer ainsi la *loi de Raoult*, dite de l'*ébulliométrie :*

LOI. — *L'élévation de la température d'ébullition d'une solution diluée par rapport à celle du solvant pur est proportionnelle à la concentration en masse du soluté* $\left(\frac{m}{m_0}\right)$ *et inversement proportionnelle à la masse molaire du soluté.*

La loi de Raoult peut servir à la détermination des masses molaires. Mais l'incertitude sur la mesure de $T - T_0$ et l'écart entre la solution et une solution idéale ne permet qu'une détermination peu précise. Elle permet toutefois de choisir entre plusieurs valeurs possibles obtenues par analyse chimique à un coefficient multiplicatif entier près. L'écart avec les solutions idéales est particulièrement important avec les solutions d'électrolytes forts.

Le tableau XII.1 permet de comparer des valeurs expérimentales de K à la valeur théorique $\frac{RT_0^2}{L_0}$.

TABLEAU XII.1. — *Loi de Raoult (ébulliométrie); p* = 1 atm.

Corps	K (exp)	T_0 (K)	L_0 (J . g^{-1})	$\frac{RT_0^2}{L_0}$
Eau	516	373,1	2 255	513
Benzène	2 610	353,3	396	2 620
Alcool éthylique	1 150	351,4	879	1 170
Acétone	1 725	329,4	509	1 770

B. — ÉQUILIBRE SOLIDE-LIQUIDE

XII.11 Conditions d'étude

Nous limiterons notre étude au cas de deux corps entièrement miscibles à l'état liquide et qui ne donnent aucune combinaison chimique. Nous distinguerons trois cas, suivant qu'ils sont miscibles en toutes proportions à l'état solide, jamais miscibles ou partiellement miscibles suivant les proportions choisies.

Les diagrammes sont tracés à pression constante, généralement une atmosphère. Les équilibres à deux phases sont représentés par deux courbes dans le diagramme x, T; l'une est relative au liquide : le *liquidus*, l'autre au solide : le *solidus*. Il est possible, dans le deuxième et le troisième cas, d'observer des équilibres à trois phases (une liquide, deux solides). Ces équilibres de variance un, sont représentés par trois points (un pour chaque phase) dans un diagramme où on impose la pression.

XII.12 Constituants miscibles en toutes proportions à l'état solide

Les diagrammes sont analogues à ceux obtenus pour les équilibres liquide-vapeur (**XII.8**). Les remarques faites sur la signification des régions restent entièrement valables.

Lorsque les constituants ont des structures chimiques et des dimensions d'atomes assez voisines, le liquidus et le solidus forment un fuseau. C'est le cas des mélanges argent-or. Si on porte en abscisse la fraction molaire en l'un des deux constituants du système total et en ordonnée la température, les points situés au-dessus du fuseau représentent des états liquides, les points situés au-dessous des états solides. Ces derniers états sont formés de cristaux mixtes ayant la structure cubique à faces centrées des cristaux d'argent ou d'or, les sites étant occupés au hasard par des atomes de ces deux métaux. Les points intérieurs au fuseau représentent des états à deux phases. Un tel point partage le segment parallèle à l'axe des x et compris dans le fuseau, dans le rapport inverse des nombres de moles des deux phases (ou des masses, si on a porté en abscisse les titres en masse).

Lorsque les structures chimiques restent voisines et que les dimensions des atomes sont trop différentes, on peut observer des courbes avec un minimum de température. Le point correspondant est appelé *point indiffé-*

rent. C'est le cas des mélanges de cuivre et d'or. Ces deux métaux cristallisent dans le système cubique à faces centrées. Aux faibles teneurs en cuivre ou en or, le réseau cristallin a sensiblement les dimensions du réseau du métal le plus abondant, un atome de l'autre métal remplaçant parfois un atome du premier. Lorsque les proportions des deux métaux sont du même ordre, le cristal est moins régulier, ce qui explique sa moindre stabilité et l'abaissement de la température de fusion.

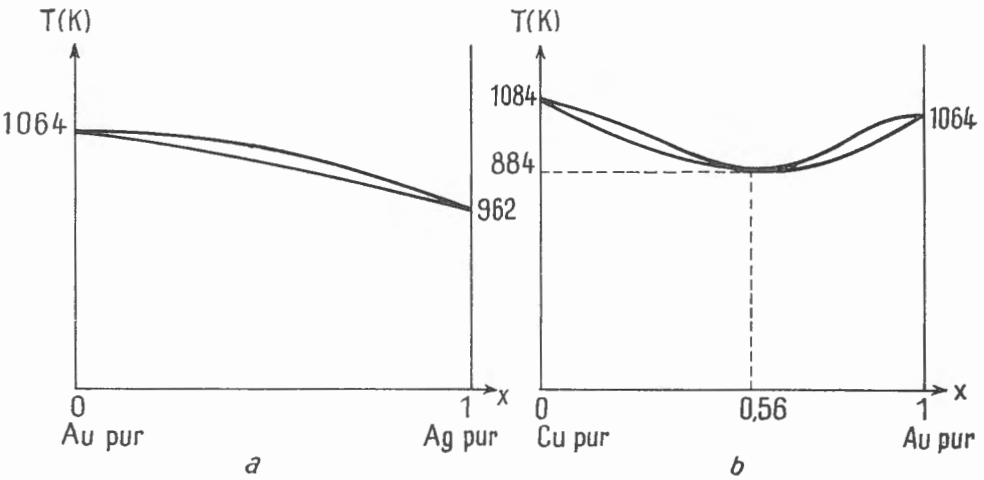


FIG. XII.6. — *Cristallisation de mélanges de constituants miscibles en toutes proportions à l'état solide.*

On n'observe jamais de maximum de température avec de simples mélanges. Mais de tels points peuvent être obtenus lorsque la cristallisation conduit à des composés définis. On peut le comprendre en remarquant que le maximum de température est dû à une stabilité plus grande, ce qui, dans le cas de corps cristallisés, est lié à un arrangement régulier des particules du cristal, donc à un composé défini.

Les phénomènes qui se produisent lors de la cristallisation d'un mélange liquide sont en tous points analogues à ceux observés lors de la condensation d'un mélange gazeux (**XII.9, 1**). Il convient toutefois de refroidir assez lentement pour que l'équilibre de composition de la phase solide ait le temps de s'établir.

XII.13 Constituants non miscibles à l'état solide

La cristallisation du mélange liquide ne peut alors conduire qu'au dépôt d'un des constituants purs ou des deux à la fois. Dans le premier cas l'équilibre est divariant : à pression fixée, la composition de la phase liquide varie avec la température. On obtient donc, suivant la nature du solide, deux branches de courbe pour le liquidus dans le diagramme (x, T) ; les deux branches du solidus se confondent avec des portions $B_0\ B_1$ et $A_0\ A_1$ des droites $x = 0$ (B pur si x est la fraction molaire de A) et $x = 1$ (A pur). Lorsque les deux solides existent simultanément en présence du liquide,

l'équilibre est univariant : à pression fixée, la température et la composition de la phase liquide sont déterminées. Le mélange ayant la composition de cette phase liquide est appelé **eutectique.** Il est représenté par un *point* E dans le diagramme (x, T). En ce point se raccordent les deux branches précédentes de liquidus, puisqu'il y a alors simultanément équilibres entre le liquide et A solide et entre le liquide et B solide.

Si on porte en abscisse la composition globale du système, la région située au-dessus des courbes B_0E et A_0E représente des états liquides; la région située au-dessous de B_2EA_1, des états comportant les corps A et B solides; la région située entre B_0B_2 et B_0E, des états à deux phases, une liquide dont la composition est donnée par le point d'ordonnée T sur B_0E et une solide formée par B; la région située entre A_0A_1 et A_0E des états à deux phases, une liquide et l'autre solide formée par A.

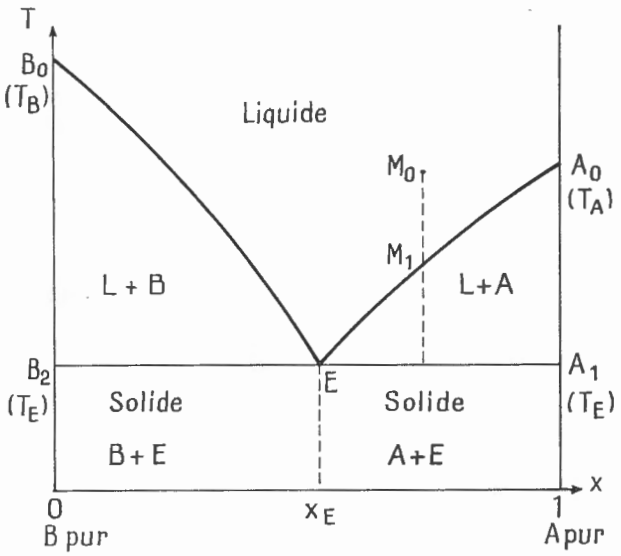


FIG. XII.7. — *Cristallisation d'un mélange de constituants non miscibles à l'état solide.*
Exemple : Bi — Cd, $p = 1$ atm, $t_A = t_{Bi} = 271$ °C, $t_B = t_{Cd} = 321$ °C, $t_E = 138$ °C, $x_E = 0{,}63$ (en Bi).

Il est intéressant d'étudier ce qui se passe lorsqu'on refroidit un mélange liquide représenté initialement par un point tel que M_0 (dans le cas de l'exemple considéré, son titre en A est supérieur à celui de l'eutectique). Quand le point représentatif atteint M_1 sur le liquidus A_0E, des cristaux de A commencent à se déposer et le point représentatif du liquide va décrire M_1E. Le point E est atteint à la température T_E et à partir de ce moment vont se déposer simultanément les deux corps A et B. En pratique, on constate que se dépose alors un mélange de petits cristaux des deux corps finement enchevêtrés, qu'on peut distinguer facilement au microscope des cristaux de A qui se sont déposés jusque-là. Cette cristallisation de l'eutectique a lieu, comme pour un corps pur, *à température constante*, et c'est justement l'observation microscopique qui permet de reconnaître un eutec-

tique d'un corps pur. Certes, une variation de pression modifierait la composition de l'eutectique, comme dans le cas de l'azéotrope, mais les variations de pression qui permettraient un changement notable de composition seraient relativement grandes (de l'ordre de quelques centaines d'atmosphères) et difficilement réalisables.

Il résulte de ces conditions de cristallisation que le solide obtenu à partir d'un mélange plus riche en A que l'eutectique est constitué par un mélange de cristaux de A et d'eutectique, tandis que le solide obtenu à partir d'un mélange plus riche en B est un mélange de B et d'eutectique. Ces mélanges solides sont représentés par des points situés au-dessous du segment B_2A_1 respectivement à droite et à gauche de la droite $x = x_E$.

XII.14 Constituants partiellement miscibles à l'état solide

Dans le cas de miscibilité partielle à l'état solide, on peut observer deux sortes de solutions solides; les unes riches en A et dont le titre en A est supérieur à une valeur minimale x_1, les autres riches en B et dont le titre est inférieur à une valeur maximale x_2.

Les équilibres à deux phases forment deux groupes. Le premier est celui des solutions liquides en équilibre avec une solution solide riche en A; il lui correspond le liquidus A_0E et le solidus A_0A_1, le point A_1 représentant la solution solide limite de titre x_1. Le second est celui des solutions liquides en équilibre avec une solution solide riche en B; il lui correspond le liquidus

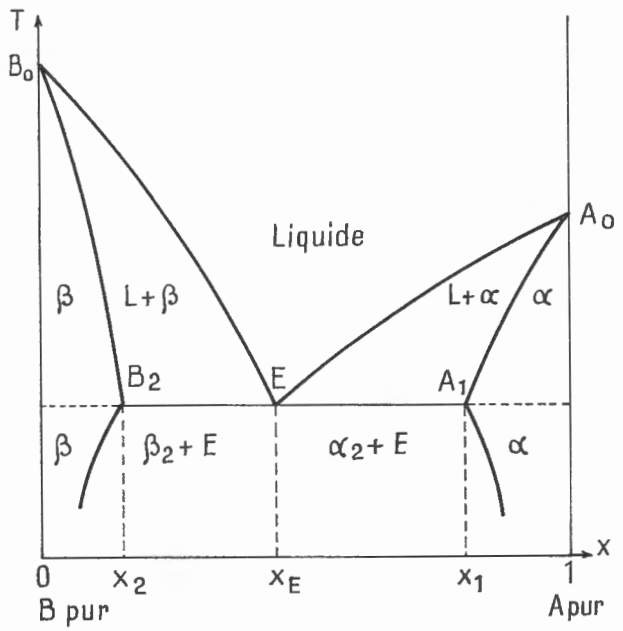


FIG. XII.8. — *Cristallisation d'un mélange de constituants partiellement miscibles à l'état solide.*

Exemple : Ag — Cu . $t_{A_0} = t_{Ag} = 962$ °C, $t_{B_0} = t_{Cu} = 1\,084$ °C, $t_E = 779$ °C; $x_E = 0{,}60$; $x_1 = 0{,}86$, $x_2 = 0{,}05$ en Ag.

B_0E et le solidus B_0B_2, le point B_2 représentant la solution solide de titre x_2. Les équilibres à trois phases sont univariants : à pression donnée la température et la composition des phases sont déterminées. Les trois phases sont représentées par les points limites E, A_1 et B_2 des courbes précédentes.

Le mélange de composition x_E est ici encore appelé *eutectique*. Sa cristallisation, à partir d'un mélange liquide, donne un mélange de cristaux enchevêtrés dont les titres sont x_1 et x_2.

L'interprétation des régions et les phénomènes qui accompagnent la cristallisation à partir d'un mélange liquide sont tout à fait analogues à ceux du cas précédent (**XII.13**), si ce n'est que les solides A et B doivent être remplacés par les solutions solides dont le titre est indiqué par le solidus.

XII.15 Loi de Raoult de la cryométrie

Cette loi s'applique aux *solutions diluées donnant par solidification des cristaux du solvant pur* (cas **XII.13**). L'expérience montre que ces solutions sont généralement idéales pour le solvant.

Le raisonnement fait pour établir la loi de Raoult de la cryométrie est le même que pour la loi de l'ébulliométrie (**XII.10**). Il faut seulement remplacer la vapeur par le solide et la chaleur de vaporisation par l'*opposé* de la chaleur de fusion, puisque l'échange de chaleur lors de la cristallisation est de sens contraire.

On observe donc un *abaissement de la température de solidification.*

La loi de Raoult de la cryométrie s'énonce ainsi :

LOI. — *L'abaissement de la température de solidification d'une solution diluée par rapport à celle du solvant pur est proportionnelle à la concentration en masse du soluté et inversement proportionnelle à la masse molaire du soluté.*

Avec des notations analogues à celle de l'ébulliométrie, on écrira :

$$T_0 - T = K \frac{1}{M} \cdot \frac{m}{m_0},$$

où $K = \dfrac{RT_f^2}{L_f}$ (T_f et L_f température et chaleur latente massique de fusion).

Comme la loi de l'ébulliométrie, la loi de la cryométrie peut servir à déterminer des masses molaires. Sa réalisation expérimentale est plus facile et son domaine d'emploi plus étendu, puisqu'on peut employer des solvants qui seraient détruits avant de bouillir. Mais les mesures sont souvent peu précises et les solutions peuvent s'écarter notablement de solutions idéales (électrolytes forts par exemple).

Le tableau XII.2 donne des valeurs expérimentales et théoriques de K :

Corps	K (exp)	T_f (K)	L_0 (J g^{-1})	$\dfrac{RTf^2}{Lf}$
Eau	1 860	273,1	333	1 860
Benzène	5 120	278,6	127	5 080
Acide acétique	3 900	289,8	188	3 710
Cyclohexanol	41 600	298,6	17,6	42 100

EXERCICES

XII.1. — Deux constituants A et B forment une solution idéale. Un mélange liquide d'une mole de A et d'une mole de B a une pression de vapeur de 300 mm de mercure. Si on ajoute une mole de B cette pression devient 350 mm de mercure à la même température. Calculer les pressions de vapeur de A et B purs à cette température.

XII.2. — Une solution idéale de deux constituants A et B est en équilibre avec sa vapeur. Les fractions molaires de A dans les phases liquide et vapeur sont respectivement x et x'. Calculer $\frac{p_A^0}{p_B^0}$ à cette température.

A. N. $x = 0{,}4$; $x' = 0{,}7$.

XII.3. — L'application numérique précédente est faite à 25 °C. Sachant que les chaleurs latentes molaires de vaporisation des deux constituants A et B sont respectivement 21 et 25 kilojoules par mole et à peu près indépendantes de la température, calculer la fraction molaire en A de la vapeur du même mélange liquide à 100 °C.

XII.4. — On considère une solution diluée idéale d'un corps peu volatil dans un solvant volatil. Montrer que la pression de vapeur de la solution est inférieure à la pression de vapeur du solvant pur et que l'abaissement relatif de pression est proportionnel au rapport des masses du soluté et du solvant et inversement proportionnel à la masse molaire du soluté (*loi de Raoult relative à la tonométrie*).

A. N. 2 g d'un carbure d'hydrogène à 94,0 % de carbone, dissous dans 100 g de benzène, abaissent à 20 °C la pression de vapeur de 74,66 à 73,96 mm de mercure. Quelle est la formule brute de ce carbure?

En utilisant la relation de Clapeyron relative à la vaporisation, retrouver la loi de Raoult de l'ébulliométrie.

XII.5. — Montrer que dans le cas d'une solution idéale, d'un gaz dans un liquide peu volatil, les gaz les plus difficiles à liquéfier (par compression isotherme) sont en même temps les moins solubles.

XII.6. — Démontrer que, si une solution est idéale par rapport au solvant, le soluté satisfait à la loi de Henry. On supposera que la pression de vapeur du soluté est grande par rapport à celle du solvant et que la vapeur est un gaz parfait. On appliquera la relation de Gibbs-Duhem à la phase liquide à température constante.

XII.7. — On mélange à température et pression constantes par simple mise en contact deux corps purs liquides; la solution obtenue est idéale. Montrer que ce mixage se fait sans variation du volume total et sans échange de chaleur avec l'extérieur. Quelles sont les variations d'énergie interne et d'entropie? (on prendra comme paramètres la température, la pression et les nombres de moles).

XII.8. — L'enthalpie libre molaire à température et pression fixées d'une solution de deux constituants est une fonction $G(x)$ de la fraction molaire de l'un d'eux. Montrer que si la courbe représentant $G(x)$ est située au-dessus d'une droite (de pente quelconque) à laquelle elle est tangente aux deux points d'abscisses x_1 et x_2, les solutions de fraction molaire comprise entre x_1 et x_2 se séparent en deux phases dont on donnera la composition et les proportions par rapport au nombre total de moles des deux corps.

XII.9. — Deux solides S_1 et S_2 sont miscibles en toutes proportions à l'état liquide et non miscibles à l'état solide. La solution liquide est idéale.

Soient T_1 et T_2 les températures de fusion, L_1 et L_2 les chaleurs latentes molaires de fusion (supposées indépendantes de la température) des deux corps purs. Démontrer que les équations des deux branches du liquidus sont ($i = 1$ ou 2) :

$$x_i = \exp\left[\frac{L_i}{R}\left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T}\right)\right]$$

A. N. Les deux constituants sont le benzène ($t_1 = 5{,}5$ °C; $L_1 = 9\,750$ J mol^{-1}) et le naphtalène ($t_2 = 80$ °C; $L_2 = 19\,300$ J mol^{-1}). Déterminer (graphiquement ou par une méthode d'itération) la température de fusion et la composition de l'entectique.

XII.10. — Quelle masse de glycol faut-il ajouter à un kilogramme d'eau pour abaisser la température de cristallisation du mélange à — 15 °C? La formule du glycol est $CH_2OH - CH_2OH$ (c'est le principal constituant des antigels des circuits de refroidissement des moteurs d'automobile).

On fera le calcul d'abord en utilisant la loi de Raoult, puis de façon plus précise en s'inspirant de l'exercice précédent (constantes numériques à rechercher dans le cours).

XII.11. — Les solubilités respectives de l'azote et de l'oxygène dans l'eau à 0 °C sont de 23,5 cm^3 et 48,9 cm^3 par litre d'eau. En admettant que l'air contient en volume 4/5 d'azote et 1/5 d'oxygène, déterminer la composition en volume des gaz dissous. Calculer l'abaissement de la température de solidification de l'eau, due à la présence de ces gaz. Constante cryométrique de l'eau : 1 860 gK mol^{-1}.

XII.12. — On considère, sous une pression donnée, les équilibres entre deux corps A et B (A plus volatil que B) partiellement miscibles à l'état liquide qui donnent deux solutions liquides de compositions différentes L_1 et L_2 en présence du mélange des vapeurs V. Montrer qu'à pression constante, la composition des trois phases en équilibre est déterminée, soient τ_1, τ_2, τ_v leurs titres en masse en corps A.

Que se passe-t-il si, à pression constante, on apporte lentement de la chaleur au système? Évaluer la variation de masse des phases liquides en fonction de τ_1, τ_2 ,τ_v et de la variation de masse de la phase vapeur. On distinguera, pour interpréter le résultat, les deux cas $\tau_1 < \tau_v < \tau_2$ et $\tau_1 < \tau_2 < \tau_v$.

Que se passe-t-il si, à pression constante et volume constant (pratiquement celui de la phase vapeur), on ajoute au système en équilibre à trois phases des quantités croissantes d'un des deux corps?

XII.13. — Deux constituants A et B miscibles à l'état liquide, donnent par cristallisation des solutions solides. Pour les faibles concentrations en B, le solidus et le liquidus peuvent être assimilés à des portions de droite, la pente du liquidus est k fois celle du solidus ($k < 1$).

Un barreau de longueur L contenant une grande quantité de A et un peu de B est fondu puis solidifié lentement à partir d'une de ses extrémités, la solidification se poursuivant progressivement tout le long du barreau. On admet que la diffusion n'a pas lieu dans la partie solidifiée, tandis qu'elle est rapide dans la phase liquide qui se met en équilibre avec la partie solide avec laquelle elle est en contact.

Montrer que si x_0 est la fraction molaire initiale en B du barreau tout entier liquide, la fraction molaire de la partie solidifiée à la distance l de l'extrémité où a débuté la solidification vaut :

$$x = k\, x_0 \left(1 - \frac{l}{L}\right)^{k-1}$$

(la relation n'est évidemment valable que pour x assez petit).

L'impureté B tend à se rassembler vers l'une des extrémités. En répétant l'opération on peut purifier complètement A. C'est le principe de la purification par fusion de zone.

CHAPITRE XIII

MÉTHODES DE RÉSOLUTION DES PROBLÈMES RÉPONSES AUX EXERCICES

A. — RÉSOLUTION DES PROBLÈMES

XIII.1 Problèmes comportant l'étude d'un dispositif matériel

De nombreux problèmes de physique portent sur l'étude d'un appareil ou d'un dispositif matériel. Mais il est souvent utile et parfois nécessaire d'en imaginer pour répondre à des questions plus générales ou plus théoriques et c'est même à cela qu'il *faut* recourir en cas d'ambiguïté.

La résolution comporte *toujours* deux parties.

● La première est une *étude qualitative du fonctionnement* du dispositif en recherchant quelle est l'évolution possible du système au cours des transformations qu'il subit. Elle doit être menée dans un double esprit. D'une part, il faut rechercher les propriétés qui interviennent et qui permettent, dans une certaine mesure, de prévoir le sens de l'évolution. D'autre part, *il faut se garder d'essayer de « deviner » ce sens*, quand les lois physiques ne l'indiquent pas de façon certaine. On risquerait d'être conduit à des erreurs voire des absurdités, ou d'oublier des solutions possibles quand il en existe plusieurs.

● La deuxième partie est la *mise en équation* proprement site. Elle ne peut être faite qu'*après l'étude précédente*. Dans les cas les plus simples elle consiste simplement à traduire par des relations les propriétés qui jouent un rôle dans l'évolution du système.

● Dans beaucoup de cas, on sera amené à interpréter le résultat des calculs. En particulier, on aura à décider du *nombre des chiffres significatifs* à conserver, lorsque le problème ne demande pas explicitement de calcul d'incertitudes. Un calcul approché fait à partir des incertitudes habituelles de mesure sur les grandeurs données permet de juger de la précision du résultat. On notera que la précision relative 10^{-3} n'est en général atteinte que dans des expériences très soignées et que, par conséquent, il est rare d'obtenir un résultat avec plus de trois chiffres significatifs exacts; mais il ne faut pas non plus, sous ce prétexte, pécher en sens contraire.

On peut aussi se demander dans quelle mesure l'expérience est réalisable avec les approximations qui sont presque toujours faites dans l'énoncé.

Enfin cette discussion permet de déceler des erreurs de calcul. On doit ainsi rejeter les résultats dont l'ordre de grandeur est manifestement absurde ou incompatible avec les caractéristiques de l'appareil.

XIII.2 Les problèmes concernant les gaz parfaits

Ces problèmes sont parmi les premiers que rencontrera l'étudiant qui utilise cet ouvrage. C'est pourquoi nous leur consacrons un paragraphe particulier.

● 1) *La transformation ne se réfère pas aux propriétés énergétiques du gaz.*

L'équation d'état suffit alors pour résoudre le problème. On l'utilise :

— sous la forme $\frac{pV}{T} = \text{cte}$ lorsque la quantité de gaz n'intervient pas explicitement; $\frac{pV}{T} = \Sigma \frac{p_i V_i}{T_i}$ pour un mélange de gaz;

— sous la forme $\frac{pV}{T} = n\,RT = \frac{m}{M}RT$ lorsqu'on doit introduire la masse du gaz.

● 2) *La transformation se réfère aux propriétés énergétiques du gaz.*

a) Certaines de ces transformations sont étudiées dans le cours : transformations isochore (à volume constant), isobares (à pression constante), isothermes, adiabatiques.

b) Pour les autres transformations, on calculera en général, d'abord le travail par l'expression :

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV,$$

puis la chaleur à partir de la variation d'énergie interne :

$$Q = U_2 - U_1 - W.$$

XIII.3 Fonctions d'état et grandeurs d'échange

Il est nécessaire de bien distinguer les fonctions d'état (énergie interne, enthalpie, entropie, énergie et enthalpie libres...) des grandeurs d'échange (travail, chaleur).

● Les *fonctions d'état* sont définies pour chaque *état* d'un système. Toutefois pour en donner une expression unique, il est nécessaire de fixer leur valeur dans un état de référence qu'on peut choisir arbitrairement. Certaines d'entre elles ne sont définies que pour des états d'équilibre (complet ou incomplet).

Au cours d'une transformation, la variation d'une fonction d'état ne dépend que des états extrêmes, puisque c'est la différence des valeurs extrêmes.

Il ne faut pas confondre la notation de la fonction (U par exemple) avec celle de sa variation (notée $U_2 - U_1$ ou ΔU). Pour une transformation élémentaire la variation de la fonction est sa différentielle (dU).

● Les *grandeurs d'échange, travail et chaleur*, ne sont définies qu'au cours d'une *transformation* qui doit être bien précisée tant par les états *extrêmes* que par tous les états *intermédiaires* du système. Aussi on notera le travail W et non $W_2 - W_1$ ou ΔW; pour une transformation élémentaire on écrira δW et non dW, ce qui supposerait l'existence d'une fonction W dont dW serait la différentielle. Une telle fonction n'existe pas si on considère toutes les transformations possibles d'un système à partir d'un état donné. Il est toutefois possible de l'introduire pour une transformation déterminée : ainsi le travail mis en jeu depuis l'état initial est une fonction du temps, mais cela est, en général, sans intérêt. On remarquera d'ailleurs que le travail total mis en jeu est défini par une intégrale, c'est-à-dire une somme et non par une primitive.

XIII.4 Calcul du travail et de la chaleur échangés par un système

Il faut distinguer deux cas.

● 1) *Calcul direct.*

On calcule le travail (ou la chaleur) élémentaire en fonction d'une variable définissant l'état du système et de sa variation (qui en est la diférentielle) et on somme sur toute la transformation. Le travail des forces de pression est ainsi :

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

L'autre grandeur d'échange est calculable à partir de la variation d'énergie interne:

$$U_2 - U_1 = W + Q$$

● 2) *Le travail est égal à la variation d'une fonction d'état.*

Il est alors calculable sans qu'il soit nécessaire de préciser la transformation; il en est de même de la chaleur. Les principaux cas sont les suivants :

a) *Seules les forces de pression travaillent* :

— transformation isochore : $W = 0$, $Q = U_2 - U_1$;

— transformation isobare : $W = -p\ (V_2 - V_1)$, $Q = H_2 - H_1$;

— transformation adiabatique (réversible ou non) : $W = U_2 - U_1$, $Q = 0$.

b) *Cas général* :

— transformation réversible isotherme $W = F_2 - F_1$;

— transformation réversible isotherme et isobare : le travail des forces autres que celles de pression est $W' = G_2 - G_1$.

Deux méthodes sont utilisables pour calculer W et Q (outre la méthode 1 généralement moins intéressante dans ce cas).

a) W ou Q étant les variations d'une fonction d'état, on remplace la transformation par une autre plus simple sur laquelle on calcule les variations de la *fonction d'état* à considérer. Mais il ne faut pas calculer W ou Q sur la nouvelle transformation, ce qui, en général, donnerait un résultat faux.

b) On détermine la valeur de la fonction d'état sur une transformation quelconque du système à partir d'un état de référence. Cette expression peut d'ailleurs être connue d'avance (gaz parfait, système liquide-vapeur). Le travail ou la chaleur est la variation de cette fonction. Cette méthode est souvent préférable lorsque la méthode *a* conduit à considérer une transformation trop compliquée.

XIII.5 Cas particuliers

1) *Systèmes à comportement discontinu.*

Certains systèmes peuvent avoir une structure ou un comportement différents suivant les conditions dans lesquelles ils sont placés. Il en est ainsi, en Thermodynamique, des systèmes dont le nombre des phases peut varier.

Il n'est pas toujours possible de savoir d'avance le nombre des phases du système, ni par conséquent les lois auxquelles il satisfait. Il faut alors faire une hypothèse sur l'état du système, poser les équations et, si nécessaire, les résoudre pour vérifier *ensuite* qu'on se trouve bien dans les conditions supposées.

Par exemple, dans le cas d'une vapeur liquéfiable, on peut ne pas savoir si elle est sèche ou saturante. On pourra faire l'hypothèse d'une vapeur sèche et vérifier que sa pression est inférieure à la pression de vapeur saturante, ou bien supposer la vapeur saturante et vérifier que sa masse est inférieure à la masse totale du corps considéré.

2) *Systèmes ouverts.*

Un tel système peut échanger de la matière avec l'extérieur. Des difficultés se présentent quand le système en perd.

Dans le cas de systèmes à une seule phase, il est possible de caractériser beaucoup de transformations au moyen de paramètres intensifs qui ne dépendent pas de la masse du système.

Dans d'autres cas, et en particulier si le système comporte plusieurs phases, il est nécessaire de remplacer la transformation par une suite de transformations *élémentaires* faites en deux temps. Dans un premier temps, le système évolue sans perte de matière; dans le deuxième temps, une partie de celle-ci est éliminée.

XIII.6 L'emploi des développements limités et des différentielles

● Les calculs de développements limités s'introduisent en Physique lorsqu'une expression est la somme d'un terme principal et d'un autre petit par rapport au premier. Ce terme sera souvent un terme correctif négligeable dans un calcul approché.

Si l'expression considérée est une fonction d'une variable petite, le calcul est formellement identique à celui des développements limités en Mathématiques. On se limite alors généralement au premier ordre et l'habitude est de ne pas écrire le terme complémentaire négligé.

Si le terme correctif est petit mais non variable, on le traitera comme une variable petite pour faire les calculs.

Lorsque plusieurs termes correctifs interviennent à la fois, on les traitera comme des infiniment petits du même ordre, en vérifiant qu'on ne peut pas négliger l'effet d'un des termes par rapport à ceux des autres.

● De petites variations des variables entraînent une petite variation d'une fonction, qu'on peut assimiler pour le calcul à sa différentielle (du point de vue des Mathématiques, ce sont des infiniment petits équivalents). Cette méthode de calcul est souvent plus rapide que l'emploi de développement limités lorsqu'on peut assimiler les termes correctifs à des variations de variables.

B. — RÉPONSES AUX EXERCICES

Chapitre I

I.2. 1) $\rho_1 h_1 = \rho_2 h_2$; 2) $\dfrac{\Delta p}{g\left[\rho_2 - \rho_1 + \dfrac{s}{S}(\rho_2 + \rho_1)\right]} = 2{,}3$ cm.

I.3. 1) $h = \dfrac{M}{\rho S}$; 2) $\dfrac{s\Delta p}{(S + s')\rho g}$, $\Delta p = 1\,330$ atm.

Chapitre IV

IV.1. $\theta = \dfrac{Bt + Ct^2}{B + 100C} = 0{,}897t + 1{,}03 \cdot 10^{-3} t^2$; $t = 50$ °C;

$$\theta - t = -\frac{2\,500C}{B + 100C} = -2{,}58°.$$

IV.2. 160 °C, 133 °C.

IV.3. $\theta - t = \dfrac{ap}{273 \cdot 373 r^2} \cdot \dfrac{t(100 - t)}{t + 273}$; 46 °C ; $1{,}5 \cdot 10^{-2}$°.

IV.4. $T_A = 501{,}64 \pm 0{,}01$ K ; $T = 500{,}84 \pm 0{,}01$ K.

Chapitre V

V.1. $18{,}4 - 0{,}21(44 - t)$ J g^{-1}; 26,5 °C.

V.2. 2083 J; 2255 J; 2502 J.

V.3. $t = \dfrac{496{,}5\tau + 69\,300}{21\tau + 4\,620}$ $(\tau \leqslant 200)$; $t = \dfrac{210\tau + 126\,600}{21\tau + 4\,620}$ $(\tau \geqslant 200)$; 19,14 °C.

V.4. $t = t_e + (t_0 - t_e) \exp\left(-\dfrac{a}{C}\tau\right)$; 14 mn.

V.5. $t = t_1 - (t_1 - t_0) \exp\left(-\dfrac{nc_p\tau}{C}\right)$; 1 h 45 mn.

V.6. Environ 3 J.

V.7. *a*) 29,6 °C; *b*) $t = 100 - 82e^{-1{,}645 \cdot 10^{-2}\tau}$; 30,4 °C ; *c*) 95,5 °C.

V.8. 1) 22910 J g^{-1}; 2*a*) 1,109 J g^{-1} °C^{-1}; 2*b*) 1,008 J g^{-1} °C^{-1};
3) 1,087 J g^{-1} °C^{-1}; 4) $c = 0{,}951 + 5{,}3 \cdot 10^{-4} t$;
$Q = -13{,}25 + 0{,}943t + 2{,}65 \cdot 10^{-4} t^2$.

V.9. 1) $\mu \dfrac{d\Delta}{dt} + P\Delta = gW$; 2) $Q = \dfrac{P}{g} S$ (S : aire limitée par la courbe et l'axe des temps) ; 3) $g = \dfrac{nE}{R_0 i} = 5000$ mm °C^{-1} ; 4*a*) $\Delta = \dfrac{gW}{P}\left(1 - e^{-\frac{P}{\mu}t}\right)$ puis $\Delta = \dfrac{gW}{P} e^{-\frac{P}{\mu}t'}$;

4*b*) $P = \dfrac{gW}{\Delta_0} = 4 \cdot 10^{-2}$ J $s^{-10}$$C^{-1}$;

$\mu = \dfrac{Pt_0}{\text{Log } 2} = 57{,}7$ J °C^{-1}; 5*a*) $\dfrac{\mu}{g} = \dfrac{Q}{\Delta m}$; $\dfrac{P}{g} = \dfrac{Q}{\tau \Delta m}$; 5*b*) $\lambda = \dfrac{2}{100}$.

V.10. $\tau = \dfrac{L\rho}{T_i - T_A}\left(\dfrac{l^2}{2k} + \dfrac{l}{h}\right) = 0{,}3l^2 + 6l$; $T_0 = \dfrac{hlT_A + kT_i}{hl + k}$;
6,3 heures ; 271,2 K ; 500 jours.

Chapitre VI

VI.1. 0,588 kgm^{-3}.

VI.2. 1,804 atm ; 39,74 g.

VI.3. $pV = \dfrac{m(1+\alpha)RT}{M}$; 13,5 %.

VI.4. 35 % N^2, 65 % O_2 (environ).

VI.5. 64,04 g.

VI.6. 760,0 ± 0,8 mm Hg ; $\Delta T \ll 22$ K.

VI.7. *a*) $T - T' = \dfrac{2sxT}{V_0} = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$ K ; *b*) $T - T' = \dfrac{2sxT^2}{V_0 T_0} = 1{,}32$ K; +10 %.

VI.8. *a*) $T - T' = 2x\left(\dfrac{T_0}{p_0} + \dfrac{T_s}{V_0}\right)$; 0,054 K;

b) $T - T' = 2x\left(\dfrac{T_0}{p_0} + \dfrac{T_s^2}{V_0 T_0}\right) = 5{,}55$ K ; 2 %.

VI.9. $9{,}3 \cdot 10^5$ J ; $13{,}0 \cdot 10^5$ J ; $12{,}5 \cdot 10^5$ J.

VI.10. $W_1 = -Q_1 = 2460$ J ; $T_2 = 152$ K ; $W_2 = -1285$ J ;
$W_3 = -515$ J ; $Q_3 = 1800$ J.

VI.11. *a*) 413 K ; *b*) 285 K (g) ; 427 K (d) ; *c*) 283 J (*a*) ;
310 J (*b*).

VI.12. 510 K (d) ; 306 K (g) ; 503 J.

VI.13. $T = 2\pi\sqrt{\dfrac{ml}{2\gamma p_0 S}} = 2{,}36 \cdot 10^{-2}$ *s*.

VI.14. 210 °C ; $\rho g S\left(\dfrac{h(H-l)}{\gamma - 1} + Hh + \dfrac{h^2}{2}\right) = 171$ J.

VI.15. $4T_0 = 1172$ K ; $Q = \dfrac{3(\gamma+1)}{2(\gamma-1)} p_0 V_0 = 1{,}06 \cdot 10^3$ J.

VI.16. $Q = m\dfrac{n-\gamma}{n-1} c_v \Delta T$.

VI.17. Le travail effectif est celui qu'il faut fournir en plus de celui fourni par l'atmosphère extérieure : $1{,}4 \cdot 10^4$ J ; $-2{,}3 \cdot 10^{-4}$ J ; $1{,}6 \cdot 10^4$ J.

VI.18. 1) $-0{,}19$ cm (ad.) ; $-0{,}26$ cm ; 2) 1,5 °C ; 0,29 J ; 3) 0,214 s.

$$4)\ x = \frac{M'\left[a - (\gamma - 1)h\right]}{\gamma\left[\frac{p_0 S}{g} + M + M'\right]} (> 0 \text{ vers le bas});$$

0,41 cm ; 0 cm ; $-0{,}29$ cm.

VI.19. 1) 9,95 atm ; 3,62 kW (le travail est égal à la variation d'enthalpie);

$$2)\ 3{,}27 \text{ kW} \quad ; \quad 3)\ Q = nR(T_2' - T_1)\left(\frac{1}{\gamma - 1} - \frac{1}{\alpha - 1}\right);$$

$$\alpha = 1{,}366 \quad ; \quad 8{,}68 \text{ atm}.$$

VI.20. $\gamma = \dfrac{h_1}{h_1 - h_2} = 1{,}40 \pm 0{,}01.$

VI.21. $p = \dfrac{p_0}{2} = 0{,}5$ atm ; $T_1 = T_0 2^{-\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 238$ K;

$$T_{II} = \frac{T_0 T_I}{2T_I - T_0} = 371 \text{ K}.$$

VI.22. *a*) $p = p_0 \exp\left(-\dfrac{Mgz}{RT_0}\right)$; 5,9 km;

b) $p = p_0\left(1 - \dfrac{n-1}{n}\dfrac{Mgz}{RT_0}\right)^{\frac{n}{n-1}}$; 29,7 km ; $\Delta T = \dfrac{\gamma - 1}{\gamma}\dfrac{Mg}{R}\Delta z = 11{,}2$ K.

VI.23. $l < H + h$ (is.) ; $l < \gamma(H + h)$ (ad.).

VI.24. 3) $w^2(x) = w_1^2 + \dfrac{2Cp T_1}{M}\left(1 - \xi^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right)$; 4) $I = \rho s w$.

$$5a)\ I = \left[\frac{2\gamma M}{(\gamma - 1)RT_1}\right]^{\frac{1}{2}} p_1 s \xi^{\frac{1}{\gamma}}\left(1 - \xi^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right)^{\frac{1}{2}};$$

$$5b)\ \xi_0 = \left(\frac{2}{\gamma + 1}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad ; \quad w_0^2 = \frac{2\gamma RT_1}{M(\gamma + 1)} \quad , \quad p_0 = \left(\frac{2}{\gamma + 1}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} p_1;$$

$$5c)\ \xi_0 = 0{,}528 \quad ; \quad p_0 = 10{,}6 \text{ atm} \quad ; \quad w_0 = 818 \text{ ms}^{-1};$$

$$\frac{I}{s_0} = 1{,}83 \cdot 10^3 \text{ kg s}^{-1}\text{m}^{-2} \quad ; \quad w_2 = 1520 \text{ m s}^{-1};$$

$$\frac{I}{s_2} = 632 \text{ kg s}^{-1}\text{m}^{-2} \quad ; \quad \frac{s_2}{s_0} = 2{,}90.$$

Chapitre VII

VII.1. L'hypothèse de molécules très petites intervient quand on suppose que la probabilité de présence d'une molécule dans un petit volume ne dépend pas de l'existence d'autres molécules dans ce même volume.

VII.2. Pendant un temps assez long la sphère de rayon σ balaie un volume $\pi\sigma^2 v\tau$, où se trouvent $\pi\sigma^2 v\tau n_1$ molécules, ce qui détermine le nombre de chocs et le libre parcours moyen.

VII.3. *a*) $\dfrac{3}{2}kT = 5{,}66 \cdot 10^{-21}$ J (trois degrés de liberté : deux de roulement, un de pivotement); *b*) $a = \sqrt{\dfrac{kTl}{mg}} = 0{,}20$ Å.

VII.4. 1) $p = nkT$; $3{,}22 \cdot 10^{19}$ molécules/m^3 ; 136 atm;

2) $\delta = \dfrac{mv^2}{2f}$; $\dfrac{nmv^2}{f}$; nmv^2 ; $\dfrac{1}{2}kT = 1{,}29 \cdot 10^{-2}$ eV;

3) $n = n_0 \exp\left(-\dfrac{mgz}{kT}\right)$; 6 km.

Chapitre VIII

VIII.1. $n\ R\ \mathrm{Log}\ \dfrac{p}{p'} = 0{,}288$ J K^{-1}.

VIII.2. 0 ; 6,82 J K^{-1} ; 4,93 J K^{-1}.

VIII.3. 113 JK^{-1} ; 59 JK^{-1}.

VIII.4. $1{,}05\ \mathrm{Log}\ \dfrac{T_0 + 44}{T_0 + t} - \dfrac{18{,}4}{T_0 + 44} = 1{,}6 \cdot 10^{-3}$ JK^{-1} ($T_0 = 273{,}15$ K).

VIII.5. *a*) Transformation adiabatique irréversible;

b) $mcp\ \mathrm{Log}\ \dfrac{mcp\ T + m'c'p\ T'}{T\ (mcp + m'c'p)} + m'c'p\ \mathrm{Log}\ \dfrac{mcp\ T + m'c'p\ T'}{T'\ (mcp + m'c'p)}$

VIII.6. — 3,89 °C ; 0,26 JK^{-1}.

VIII.7. $\eta = 1 - \dfrac{1}{a^{\gamma-1}} = 0{,}565$; (1 atm; 0,4 l; 288 K);

(18,4 atm; 0,05 l; 662 K) ; (123 atm; 0,05 l; 4 430 K);
(6,6 atm; 0,4 l; 1 930 K) ; $Q = 1325$ J ; $Q' = -575$ J ; $W = -750$ J.

VIII.8. $\eta = 1 - \dfrac{1}{a^{\gamma-1}} = 0{,}661$; (1 atm; 0,4 l; 288 K);

(44,3 atm; 0,0267 l; 851 K) ; (44,3 atm; 0,111 l; 3 540 K);
(1 atm; 1,66 l; 1 200 K) ; $Q = 1325$ J; $Q' = -450$ J ; $W = -875$ J.

VIII.9. $W_1 = 0$; $Q_1 = \dfrac{m\ R}{(\gamma - 1)\ M}(T' - T)$; $W_2 = -Q_2 = \dfrac{mRT'}{M}\ \mathrm{Log}\ \dfrac{T}{T'}$;

$W_3 = \dfrac{m\ R}{M}(T' - T)$; $Q_3 = -\dfrac{\gamma\ m\ R}{(\gamma - 1)\ M}(T' - T)$; $\eta = \dfrac{T'\ \mathrm{Log}\ \dfrac{T'}{T} + T - T'}{T'\ \mathrm{Log}\ \dfrac{T'}{T} + \dfrac{T' - T}{\gamma - 1}}$;

$Q_1 = 1{,}33 \cdot 10^5$ J ; $W_2 = -Q_2 = -6{,}73 \cdot 10^4$ J ; $W_3 = 5{,}30 \cdot 10^4$ J
$Q_3 = -1{,}86 \cdot 10^5$ J ; $\eta = 0{,}071 < 0{,}39$ (1re et 3e parties thermiquement irréversibles).

VIII.10. $\dfrac{T_2}{T_1 - T_2} = 10{,}7.$

VIII.11. $\dfrac{T_3\ (T_1 - T_2)}{T_1\ (T_2 - T_3)} = 2{,}3.$

VIII.13. 0 °C ; 1,5 atm ; 0,67 et 1,33 l ; 0,063 J K^{-1}.

VIII.15. $\rho\, s\, l\, c \left[1 + \text{Log}\,\frac{T_1 + T_2}{2} + \frac{T_1}{T_2 - T_1}\,\text{Log}\,T_1 - \frac{T_2}{T_2 - T_1}\,\text{Log}\,T_2\right]$
$= 11{,}5\ \text{JK}^{-1}$; $1{,}2$ K.

VIII.16. $20{,}8\ \text{JK}^{-1}$; $9{,}3\ \text{JK}^{-1}$ (prendre l'état initial de a comme état de référence).

VIII.17. 1) $|W_m| = C_p\,(T + T_0 - 2\sqrt{TT_0})$; $Q' = C_p\,(T_1 - T_0)$;

$$Q_1 = C_p\,(\sqrt{TT_0} - T_0)\ ;\ \eta = \frac{\sqrt{T} - \sqrt{T_0}}{\sqrt{T} + \sqrt{T_0}}\ ;\ \text{2) si } r = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{1}{n+1}};$$

$$Q' = Q_1 = C_p T_0\,(r - 1);$$

$$|W_m| = C_p\,(T + n\,T_0 - (n+1)\,r\,T_0)\ ;\ \eta = \frac{T + n\,T_0 - (n+1)r\,T_0}{T - T_0}\ ;$$

$$\text{3) } \eta = 1 - \frac{T_0}{T - T_0}\,\text{Log}\,\frac{T}{T_0}\ ;\ |W| = C_p\left(T - T_0 - T_0\,\text{Log}\,\frac{T}{T_0}\right);$$

4) $\eta = 0{,}257$; $\eta_\infty = 0{,}307$; $6{,}67 \cdot 10^4$ kW.

VIII.18. 1) $e = \frac{V_2\,(T_2 - T_1)}{T_2}$; 3) $\Delta S = Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$;

5) $L_{11} > 0$, $L_{22} > 0$, $L^2_{12} < L_{11}\,L_{22}$; 6) $L_{11} = \gamma_e\,T$;

7) $L_{12} = \gamma_e \sigma\,T_2$; $L_{22} = \gamma_t T_2 + \gamma_e \sigma^2 T^3$;

$$J_Q = -\gamma_e \sigma T\,\frac{dV}{dx} - (\gamma_t + \gamma_e \sigma^2 T)\,\frac{dT}{dx}\ ;\ J_I = -\gamma_e\,\frac{dV}{dx} - \gamma \sigma_e\,\frac{dT}{dx}\ ;$$

$$J_Q = -\gamma_t\,\frac{dT}{dx} + \sigma T J_I\ ;\ \text{9) } a\,T + b = (a\,T_0 + b)\,\exp\,(-a\,J_Q\,x);$$

$$\text{10) } \frac{dJ_Q}{dx} = -J_I\,\frac{dV}{dx}\ ;\ \frac{\delta J'_Q}{dx} = -\gamma_t\,\frac{d^2T}{dx^2} - \frac{d\gamma_t}{dx}\cdot\frac{dT}{dx} - \frac{J_I^2}{\gamma_e} + J_I T\,\frac{d\sigma}{dx};$$

$$h = T\,\frac{d\sigma}{dT}\ ;\ \text{12) } e_{100} = 1{,}115 \cdot 10^{-3}\ \text{V}\ ;\ V_{100} = -2{,}996 \cdot 10^{-3}\ \text{V};$$

$V_0 = -3{,}660 \cdot 10^{-3}$ V ; f é m de Thomson : $+ 0{,}451 \cdot 10^{-3}$ V;

$(\sigma_B - \sigma_A)_{100} = -8{,}03 \cdot 10^{-6}\ \text{VK}^{-1}$; $(\sigma_B - \sigma_A)_0 = -13{,}40 \cdot 10^{-6}\ \text{VK}^{-1}$.

Chapitre X

X.2. $h = \frac{2\,(B_1 - B_2)}{4s + k} = 3{,}95$ mm (l'unité de longueur d'Amagat est 0,1 m);

$$h' = \frac{100\,(\beta_2 - \beta_1)}{k + s\,(1 + 100\,\beta_2)} = 1{,}1\ \text{mm}.$$

X.3. 22,394 l ; 30,615 l.

X.4. $A_0 = 0{,}999\,38$; $A_{100} = 1{,}365\,25$; $B_{100} = 6{,}9 \cdot 10^{-4}$.

X.7. $\Delta T = \frac{T\,V\,\alpha}{C_p}\,\Delta p$; $-0{,}24$; $0{,}056$; $2{,}01\ ^\circ\text{C}$.

X.8. $c_v = c_p - \frac{T\,V_0 \alpha^2}{\chi} = 1{,}8\ \text{Jg}^{-1}\,^\circ\text{C}^{-1}$.

X.9. $p\ f(V) = T$; $V\ g(p) = T$.

X.10. $\mu = \dfrac{T^2}{c_p}\dfrac{d}{dT}\left(\dfrac{B}{T}\right)$; $Mc_p = 3{,}5\ T_0^{-1}$ (en unités d'Amagat);

$\mu = -0{,}028$ K atm^{-1} (au lieu de $-0{,}019$: le calcul d'une dérivée est toujours peu précis à partir de valeurs expérimentales).

X.11. $\left(\dfrac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\dfrac{T^2}{C_V}\dfrac{\partial}{\partial T}\left(\dfrac{p}{T}\right)_V = -\dfrac{RT^2}{C_V\ V^2}\cdot\dfrac{dB}{dT} < 0$ sauf pour He.

X.12. 1) $A = \dfrac{(1-B_0)T}{T_0} = 1{,}000\,94$; $R = \dfrac{1-B_0}{T_0} = 3{,}664\,43 \cdot 10^{-3}$;

2) $\dfrac{dB}{dT} = B' = 0$; $\left(\dfrac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \dfrac{2\ RT\ B'}{(V-B)^2} + \dfrac{2\ RT^2\ B'^2}{(V-B)^3} + \dfrac{RT^2\ B''}{(V-B)^2}$;

3) $U = (C_V)_0\ (T - T_0) - \dfrac{RT^2 B'}{V-B}$;

$S = (C_V)_0\ \mathrm{Log}\dfrac{T}{T_0} + RT\ \mathrm{Log}\dfrac{V-B}{V_0-B} - \dfrac{RT\ B'}{V-B}$; 4) $\left(\dfrac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\dfrac{RT^2\ B'}{C_V\ (V-B)^2}$;

$\Delta T = -0{,}23$ K ($C_V = 2{,}5$ R) ; 5) $\left(\dfrac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -TB''$;

$H = (C_p)_0\ (T - T_0) + (B - TB')p$; $S = (C_p)_0\ \mathrm{Log}\dfrac{T}{T_0} - R\ \mathrm{Log}\dfrac{p}{p_0} - B'p$;

6) $\left(\dfrac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \dfrac{TB' - B}{C_p}$; $\Delta T = -0{,}23$ K;

7) $C_p - C_V - R = 2\ p\ B' = 3{,}3 \cdot 10^{-2}$ J mol^{-1} K^{-1}.

X.13. 1) $U = C_V\ (T - T_0) - \dfrac{a}{V}$; $S = C_V\ \mathrm{Log}\dfrac{T}{T_0} + R\ \mathrm{Log}\dfrac{V-b}{V_0-b}$;

$T\ (V-b)^{\gamma_0 - 1} = \mathrm{cte}$; $\left(p + \dfrac{a}{V^2}\right)(V-b)^{\gamma_0} = \mathrm{cte}$; G.P. : 3,50 l;

209,8 K ; G.V.d.W. 3,54 l ; 208,3 K;

2) $dH = C_p dT + \dfrac{b - \dfrac{2\ a\ (V-b)^2}{RTV^2}}{1 - \dfrac{2\ a\ (V-b)^2}{RTV^3}}\,dp$; $C_p - C_V = \dfrac{R}{1 - \dfrac{2\ a\ (V-b)^2}{RTV^3}}$

$\left(\dfrac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \dfrac{2\,a}{RT^2}$; $C_p = 4{,}63$ R ; 3) $p = -\dfrac{(pV)^2}{3\ a} + \dfrac{2\ pV}{3\ b}$;

$p = -\dfrac{3\ RT}{2\ b} + \dfrac{4\ a}{b^2}\sqrt{\dfrac{b\ RT}{2\ a}} - \dfrac{a}{b^2}$; $p = 0$, $T = \dfrac{2a}{bR} = 2\,010$ K;

maximum de p : $p = \dfrac{a}{3\,b^2} = 640$ atm ; $T = \dfrac{8a}{9\ bR} = 895$ K.

X.14. 1) $U = C_0\ (T - T_0) - \dfrac{2\ a}{TV}$; 2) $\Delta T = \dfrac{2\ a}{C_0\ T_1 V_1}\left(\dfrac{1}{k} - 1\right) = -1{,}2$ K.

X.15. 1) $8{,}6 \cdot 10^{-4}$ m ; $3{,}1 \cdot 10^4$ N ; $2{,}05 \cdot 10^4$ N ; 2) $\dfrac{V_0\sigma^2}{2\ E}$;

$-12{,}9$ J ; $-9{,}6$ J ; 3) $\lambda = 1{,}64 \cdot 10^5$ N ; $\mu = 7{,}81 \cdot 10^{-3}$ m; $C_F = 3{,}7 \cdot 10^3$ J K^{-1} ; $C_F - Cl = 4{,}4 \cdot$ J K^{-1} ; 4) $3{,}8 \cdot 10^{-2}$ K ; $-7{,}7$ J; -140 J ; -148 J ; $-4{,}0 \cdot 10^{-2}$ K (U = cte).

X.16. 1) $E = AT\left(1 + \dfrac{2}{\lambda^3}\right)$; ($98{,}6 \cdot 10^5$; $17{,}4 \cdot 10^5$; $9{,}24 \cdot 10^5$; $7{,}25 \cdot 10^5$ Pa);

2) $U = Cl\ (T - T_0)$; $S = Cl\ \mathrm{Log}\dfrac{T}{T_0} - As_0l_0\dfrac{\lambda - 1}{2\lambda}(\lambda^2 + \lambda - 2)$

$W = -Q = 122$ J ; $\Delta T = -0{,}31$ K ; $\Delta T' = 0$.

3) $\Delta T = A\dfrac{l_0 s_0 T_0}{Cl}\dfrac{\lambda - 1}{2\lambda}[\lambda^2 + \lambda - 2\ (1 + \alpha\ T_0)]$, T restant voisin de T_0;

$\Delta T = 0$ pour $l = 34$ cm ; $\Delta T = 0{,}20$ K pour $l = 60$ cm.

X.17. $U = \displaystyle\int_{T_0}^{T} C_0 dT + V_0\left(\varepsilon + T\frac{d\varepsilon}{dT}\right)\frac{E^2}{2}$; $S = \displaystyle\int_{T_0}^{T} C_0\frac{dT}{T} + V_0\frac{d\varepsilon}{dT}\frac{E^2}{2}$;

CS_2 : $\dfrac{Q}{\Delta F} = -0{,}26$; $\dfrac{\Delta U}{\Delta F} = 0{,}74$; céramique : $\dfrac{Q}{\Delta F} = 19$; $\dfrac{\Delta U}{\Delta F} = 20$;

$\Delta T = -2{,}7$ K.

X.18. $\dfrac{Q}{\Delta F} = \dfrac{T}{R}\dfrac{dR}{dT}$; $Q = 2{,}6 \cdot 10^{-4}$ J ; $\Delta F = 0{,}0556$ J.

X.19. 1) $\delta W = -p dV + e E dq$; 2) $\dfrac{\partial C_p}{\partial E} = \Phi ET\dfrac{\partial^2 \varepsilon}{\partial T^2}$; $a = \Phi ET\dfrac{\partial \varepsilon}{\partial T}$;

3) $\Delta u = \chi\ u^2\dfrac{\partial \varepsilon}{\partial u}\dfrac{E^2}{2}$; 4) $\Delta p = -u\dfrac{\partial \varepsilon}{\partial u}\dfrac{E^2}{2}$; 5) $3{,}1 \cdot 10^{-4}$ J;

$-7{,}03 \cdot 10^{-7}$ cm^3 ; $7{,}8 \cdot 10^{-5}$ atm.

X.20. 1) $\lambda = -T\dfrac{dA}{dT}$; $\left(\dfrac{\partial C}{\partial s}\right)_T = -T\dfrac{d^2A}{dT^2}$; 2) $W = A\ (s_2 - s_1)$;

$Q = -T\dfrac{dA}{dT}(s_2 - s_1)$;

3) $W = 45{,}3$ J ; $Q = 40{,}0$ J ; $\Delta U = 2\,215$ Jg^{-1} ; 4) 0,30 atm.

X.21. a) $Q = 2\ F\ T\dfrac{de}{dT}$ ($= -23{,}9$ kJ) (F = 1 faraday);

b) $Q = 2\ F\left(T\dfrac{de}{dT} - e\right)$ ($= -234{,}9$ kJ).

X.22. $e = -\dfrac{\Delta G^o}{2F} = 1{,}230$ V (F = 1 faraday) ; $Q = -48{,}6$ kJ;

$e' - e = \dfrac{3}{4}\dfrac{RT}{F}\mathrm{Log}\dfrac{p'}{p} = 0{,}044$ V.

X.23. 1) Vide : $\mu_0 V\dfrac{H^2}{2} = 2{,}01 \cdot 10^3$ J ; corps : $\mu_0 V\dfrac{AH^2}{2T} = 30{,}2$ J;

2) $\alpha = -\mu_0\ T\left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right)_J$; $\beta = \mu_0\ T\left(\dfrac{\partial J}{\partial T}\right)_H$; $\left(\dfrac{\partial C_J}{\partial J}\right)_T = -\mu_0\ T\left(\dfrac{\partial^2 H}{\partial T^2}\right)_J$;

$\left(\dfrac{\partial C_H}{\partial H}\right)_T = \mu_0\ T\left(\dfrac{\partial^2 J}{\partial T^2}\right)_H$; $C_H - C_J = -\mu_0\ T\left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right)_J\left(\dfrac{\partial J}{\partial T}\right)_H$;

3) $\alpha = -\mu_0 H$; $\beta = -\mu_0 J$; $\left(\frac{\partial C_J}{\partial J}\right)_T = 0$; $\left(\frac{\partial C_H}{\partial H}\right)_T = \frac{2\mu_0 J}{T}$;

$C_H - C_J = \frac{\mu_0 JH}{T}$; $Q = -\mu_0 V \frac{AH^2}{2T} = -30{,}2$ J ; U ne dépend que de T;

$S = V\left[f(T) - \frac{\mu_0 J^2}{2A}\right]$; 4) $C_J = 0$, $C_H = \frac{\mu_0 AH^2}{T^2}, \frac{H}{T} = \text{cte}$, $T = 2 \cdot 10^{-3}$ K.

Chapitre XI

XI.1. $2{,}08 \cdot 10^5$ Pa ; 0,59 g d'eau liquide.

XI.2. 0,25 l ; W = 131 J ; Q = −437 J.

XI.3. $\frac{f_2}{f_1} > \frac{n_2}{n_1}$; $pV = (n_1 + n_2)RT$ (deux vapeurs sèches);

$pV = \frac{n_2 RTp}{p - f_1}$ (une vapeur sèche); $p = f_1 + f_2$ (deux vapeurs saturantes).

XI.5. 0,076 g ; 0,067 g ; −230 J ; −0,7 J.

XI.6. 1) $a = 0{,}405$ cm ; $h = 0{,}434$ cm ; 2) $y = 1{,}50$ cm ; $x = 1{,}67$ cm;
3) $(5 + x + y)(57 + y) = 380$.

XI.7. I*a*) $pV = 10$ jusqu'à V = 4 l puis $(p - 0{,}5)V = 8$; I*b*) 0,63 g ;
$W = 1{,}59 \cdot 10^3$ J ; $Q = -2{,}94 \cdot 10^3$ J ; II) $Q' = -4{,}59 \cdot 10^3$ J.

XI.8. 1) 1,40 J g^{-1} K^{-1}; 1,33 ; 2) $2373 - 2{,}79t$; 3) $2499 - 2{,}33t$;
4) 92 mmHg ; 5) $-5{,}5dt$ en joules.

XI.9. 1) $2500 - 2{,}35t$; 2) 4,11 g ; 1,52 g ; −6110 J;
3) 44,6 °C ; 4,14 g ; 4) 31,6 °C ; 1,75 g ; 0,5 JK^{-1}.

XI.10. 1,3 %.

XI.11. $z = \frac{bp_c u_c}{g}\left(x^3 + \frac{3}{4}x^4\right)$; 0,25 cm ; 16,1 cm.

XI.12. 1) $\frac{dp}{dT} = \frac{ML}{RT^2}p$; 2) $T_1 = \frac{a}{\frac{\gamma}{\gamma - 1}\frac{R}{M} + b} = 368$ K.

XI.13. 1) $p_c = \frac{a}{27b^2}$; $V_c = 3b$; $T_c = \frac{8a}{27bR}$;

2) Il existe des points où $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0$; 4) $\left(\Pi + \frac{3}{\Phi^2}\right)\left(\Phi - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\Theta$.

XI.14. *a*) 268 atm ; *b*) $-9{,}3 \cdot 10^{-3}$ °C ; 2,24 atm ;
c) −1,54 °C; 206 atm.

XI.15. II*b*) $y = \frac{U - xu_v - (1 - x)u_s}{u_l - u_s}$; $z = \frac{-U + xu_v + (1 - x)u_l}{u_l - u_s}$;
si $u_s = u_l$ x et U sont liés : $x = \frac{U - u_l}{u_v - u_l}$;

II *c*) Cas A : $\text{Sup}\left(0, \frac{U - ul}{uv - ul}\right) < x < \frac{U - us}{uv - us}$; cas B : permuter ul et us,

III *a*) Cas A : $us + x(uv - us) < U < ul + x(uv - ul)$; cas B : permuter ul et us ; dans le diagramme (x, U) le système est représenté par un point intérieur

au triangle de sommets (0, u_s), (0, u_l), (1, u_v) ; III *b*) les équilibres sont représentés par des droites passant respectivement par les trois sommets; IV) Si $\vec{u_s}$, $\vec{u_l}$, $\vec{u_v}$ sont des vecteurs colinéaires aux hauteurs issues de S, V, L de même sens, de modules proportionnels aux volumes massiques, les droites U = cte sont perpendiculaires au vecteur $\vec{u_s} + \vec{u_l} + \vec{u_v}$. La droite demandée passe par L et coupe SV en P tel que $\overline{SP} = -303\ \overline{VP}$; V) Dans les transformations $H = x'(L_f + L_v) + y' L_f$ reste constante ; x', y', z' sont des fonctions affines de U et les diagrammes sont des droites ; A. N. Cas limites : ($x_1 = 0{,}446$ g ; $y_1 = 0$; $z_1 = 0{,}554$ g; $U_1 = 27{,}12$ cm³), ($x_2 = 0{,}163$ g ; $y_2 = 0{,}837$ g ; $z_2 = 0$; $U_2 = 10{,}48$ cm³); VI *a*) $\Delta H = Q = 60{,}94$ J (le solide disparaît) ; VI *b*) $x' = 0{,}748$ kg ;

$y' = 0{,}106$ kg ; $z' = 0{,}146$ kg ; $-12{,}7$ kJ ; 171 kJ ; 0,848 kJ K^{-1}; 184 kJ.

XI.16. $W = \Delta A = 29{,}3$ kJ.

XI.17. *a*) 7,73 l ; *b*) 2,37 atm ; 4,55 g ; *c*) 0,22 g;

d) $m = 10(1 - e^{-\frac{M}{4,54}})$; 3,15 g ; *e*) $1 + 1{,}37e^{-\frac{M}{4,54}}$.

XI.18. $\Delta m_l = -1{,}1$ mg ; $\Delta m_v = -32{,}4$ mg.

XI.19. $6{,}1 \cdot 10^{-3}$ atm.

XI.20. $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ mmHg.

Chapitre XII

XII.1. $p_A^0 = 150$; $p_B^0 = 450$ mmHg.

XII.2. $\dfrac{x'(1-x)}{x(1-x')} = 3{,}5.$

XII.3. 0,63.

XII.4. $\dfrac{\Delta p}{p} = -\dfrac{M_0}{M}\dfrac{m}{m_0}$; $C_{13}H_{10}$ (fluorène).

XII.5. $x = \dfrac{P}{p_A^0}$ décroît quand p_A augmente.

XII.6. On obtient $\dfrac{dx}{x} = \dfrac{dp}{x} = \dfrac{dp}{p}$, donc $x = kp$.

XII.7. $\Delta U = 0$; $\Delta S = -R\left(n_1 \operatorname{Log} \dfrac{n_1}{n_1+n_2} + n_2 \operatorname{Log} \dfrac{n_2}{n_1+n_2}\right) > 0.$

XII.8. Fractions molaires des deux phases x_1 et x_2. Proportion de la phase x_1 :

$$\frac{x - x_2}{x_1 - x_2}.$$

XII.9. Calculer ΔG pour le corps qui se dépose par la relation de Gibbs-Helmholtz;

$-3{,}75$ °C ; 0,87 en C_6H_6.

XII.10. 500 g ; 570 g.

XII.11. $-2{,}4 \cdot 10^{-3}$ °C.

XII.12. La variance est un ; $\Delta m_1 = \dfrac{\tau v - \tau_2}{\tau_2 - \tau_1}\Delta m_v$;

$\Delta m_2 = \dfrac{\tau v - \tau_1}{\tau_1 - \tau_2}\Delta mv$; si on ajoute le corps B m_1 augmente et m_2 diminue; mv ne varie pas.

Imprimerie Bayeusaine
8-12, rue Royale, 14401 Bayeux
Imprimé en France (11-1982)
Dépôt légal : octobre 1982
N° chemise : 5236 - N° d'imprimeur : 5010